

THÈSES

présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris
pour obtenir le grade de
Docteur ès Sciences physiques

par

Ange ERBEIA



1^{re} Thèse

***”INTERACTIONS INDIRECTES ENTRE SPINS DIFFÉRENTS
DANS LES CHAMPS TRÈS FAIBLES”***

2^e Thèse

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 26 Janvier 1962 devant la Commission d'Examen :

MM. KASTLER	}	<i>Président</i>
GRIVET		<i>Examineurs</i>
THELLIER		
BENE		
		<i>(Invité)</i>

THÈSES

présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris
pour obtenir le grade de
Docteur ès Sciences physiques

par

Ange ERBEIA

1^{re} Thèse

*"INTERACTIONS INDIRECTES ENTRE SPINS DIFFÉRENTS
DANS LES CHAMPS TRÈS FAIBLES"*

2^e Thèse

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 26 Janvier 1962 devant la Commission d'Examen :

MM. KASTLER	}	<i>Président</i>
GRIVET		<i>Examineurs</i>
THELLIER		
BENE		
		<i>(Invité)</i>



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen . . M. ZAMANSKY

G. JULIA	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	HOCART	T Minéralogie et Cristallogr.
De BROGLIE	T Théories physiques.	J.-P. MATHIEU	T Recherches Physiques.
PRENANT	T Anatomie et Histologie comparées.	COULEAUX	T Biol. Animale (P.C.B.).
PÈRES	T Mécanique des fluides et applications.	MAY	T Zoologie (Orsay).
BOURCART	T Géographie physique et Géologie dynamique.	CHOQUET	T Théorie des fonctions et Topologie.
PLANTEFOL	T Botanique.	FELDMANN	T Biologie Végétale (P.C.B.).
GRASSÉ	T Evolution des êtres organisés.	GUINIER	T Physique des Solides (Orsay).
PRÉVOST	T Chimie organique.	JOST	T Physiologie comparée.
BOULIGAND	T Analyse appliquée à la Géométrie.	FORTET	T Calcul des Probabilités.
CHAUDRON	T Chimie appliquée.	SCHWARTZ	T Calcul diff. et Intégral.
WYART	T Minéralogie et Cristallogr.	CHOUARD	T Physiologie Végétale.
TEISSIER	T Zoologie.	MALAVARD	T Aviation (Techn. Aéronaut.).
MANGENOT	T Biologie Vég. (Orsay).	BRELOT	T Calcul différentiel.
AUGER	T Physique quantique et Relativité.	NORMANT	T Synthèse organique générale.
MONNIER	T Physiologie des Fonctions.	BENARD	T Chimie (E.N.S.C.P.).
PIVETEAU	T Paléontologie.	BUVAT	T Botanique (E.N.S.).
ROCARD	T Physique (E.N.S.).	DUGUE	T Statistiques Mathématiques.
CARTAN	T Mathématiques (E.N.S.).	SOULAIRAC	T Psychophysiologie.
LAFFITTE	T Chimie Générale.	ULRICH	T Physiologie Végétale (E.N.S.).
FAVARD	T Géométrie supérieure.	MARÉCHAL	T Optique théorique et Appl.
COULOMB	T Physique du Globe.	KIRRMANN	T Théories Chimiques.
COUSIN (Mlle)	T Biologie.	CHADEFAUD	T Botanique.
CHRÉTIEN	T Chimie minérale.	LE BRETON (Mlle)	T Physiologie.
DRACH	T Zoologie.	SALEM	T Mathématiques générales.
KASTLER	T Physique (E.N.S.).	LELONG	T Mathématiques générales.
EPHRUSSI	T Génétique.	DEVILLERS	T Anatomie et Histologie comparées.
RIVIÈRE	T Géologie (Orsay).	EHRESMANN	T Topologie Algébrique.
GAUTHERET	T Biologie (P.C.B.).	FRANÇON	T Physique (S.P.C.N.).
LUCAS R.	T Recherches Physiques.	GLANGEAUD	T Géographie physique et Géologie dynamique.
THOMAS A.	T Biologie cellulaire.	GODEMENT	T Mathématiques (M.P.C.).
ARNULF	T Optique appliquée.	PISOT	T Calcul des Probabilités.
MORAND	T Physique Enseignement.	ROCH	T Géologie.
SOLEILLET	T Physique (P.C.B.).	SCHATZMAN	T Astrophysique.
FORTIER	T Mécan. expérimentale des Fluides.	TERMIER	T Paléontologie stratigraphique.
DANJON	T Astronomie.	ZAMANSKY	T Mathématiques générales.
PETIT	T Biologie maritime.	LENNUIER	T Physique (P.C.B.).
QUENEY	T Météorologie et dynamique atmosphérique.	RIZET	T Génétique (Orsay).
GALLIEN	T Embryologie.	ROUTHIER	T Géologie appliquée.
EICHHORN	T Biologie Végétale (P.C.B.).	TONNELAT (Mme)	T Relativité.
De CUGNAC	T Biologie Végétale (S.P.C.N.).	DIXMIER	T Mathématiques (M.P.C.).
CAUCHOIS (Mlle)	T Chimie Physique.	SOUCHAY	T Chimie (P.C.B.).
THELLIER	T Physique du Globe.	AIGRAIN	T Electrotechnique générale.
L'HÉRITIER	T Biologie Générale (Orsay).	BRUSSET	T Chimie minérale.
GRIVET	T Radioélectricité (Orsay).	M. LEVY	T Physique théorique des Hautes Energies (Orsay).
PONCIN	T Mécanique Générale.	CHAIX (Mme)	T Chimie biologique.
DUBREIL	T Arithmétique et Théorie des Nombres.	HUREL-PY (Mme)	T Biologie Végétale (P.C.B.).
QUELET	T Chimie Organique.	PIAUX	T Chimie (S.P.C.N.).
CAGNIARD	T Géophysique appliquée.	BRUN	T Mécan. expérimentale des fluides.
CHAMPETIER	T Chimie Macromoléculaire.	LEDERER	T Chimie biologique.
CUVILLIER	T Micropaléontologie.	DUBREIL (Mme)	T Mathématiques (Agrég.).
JUNG	T Pétrographie.	LELONG (Mme)	T Mathématiques (E.N.S.).
TRILLAT	T Microscopie et diffraction électronique.	BELLAIR	T Géologie (S.P.C.N.).
WIEMANN	T Chimie organique et struct.	COTTE	T Physique (M.C.P.).
JACQUINOT	T Spectroscopie (Orsay).	DUBOIS J.E.	T Chimie (M.P.C.).
VASSY	T Physique de l'Atmosphère.	LAMOTTE	T Zoologie (E.N.S.).
DESTOUCHES	T Théories Physiques.	MICHEL André	T Chimie Minérale (Orsay).
PRUVOST	T Géologie.	OLMER	T Energétique générale.
AMIEL	T Chimie des Solides.	ROUAULT	T Physique.
		GAUTHIER	T Mécanique appliquée.
		BARCHEWITZ	T Chimie Physique.
		BROSSEL	T Physique atomique.
		BUSER	T Biologie animale (P.C.B.).
		CAMUS	T Biologie végétale (P.C.B.).

CASTAING T Physique (Orsay).
 CURIAN T Minéralogie et Cristallogr.
 MOYSE T Physiologie végét. (Orsay).
 PANNETIER T Chimie (Orsay).
 POSSOMPES T Biologie Animale (P.C.B.).
 PULLMANN Chimie théorique.
 TEILLAC T Physique Nucléaire et Radio-
 activité.
 TONNELAT Biologie physico-chim.
 VILLE T Econométrie.
 WILLEMART Chimie (P.C.B.).
 DODE T Chimie (Orsay).
 FREYMANN T Physique (S.P.C.N.).
 GUINOCHET T Biologie Veg. (Orsay).
 ROLLET T Chimie (P.C.B.).
 JOSIEN (Mlle) T Chimie (P.C.B.).
 CHEVALLEY T Géométrie algébrique et théorie
 des groupes.
 ARNOULT T Electronique (Orsay).
 CHAPELLE T Physique (Orsay).
 DELANGE T Mathématiques (Orsay).
 DENY T Mathématiques Générales
 (Orsay).
 GERMAIN T Mécanique théorique des fluides.
 LUCAS G. T Géologie.
 ALLARD T Chimie Physique.
 BERTHERLOT T Physique Fondamentale des Hau-
 tes Energies (Orsay).
 BRICARD T Météorologie.
 ALBE-FESSARD (Mme) Psychophysiologie.
 FRIEDEL Physique des Solides (Orsay).
 JULIA M. Chimie Organ. Structurale.
 LENDER Biologie Animale (S.P.C.N.)
 Orsay.
 MAGAT Physico-chimie des rayonne-
 ments.
 QUINTIN (Mlle) T Electrochimie.
 MONOD T Biochimie Cellulaire.
 BENOIT T Physiol. Anim. (Orsay).
 DE POSSEL T Analyse numérique.
 CHARLOT T Chimie analytique.
 HAISSINSKY T Radiochimie.
 LEMÉE T Physiol. B.M.P.V. (Orsay).
 GUERIN T Chimie (Orsay).

CHATELET M. Chimie (P.C.B.).
 JEAN Physique (Orsay).
 MATTTLER T Physique (Orsay).
 MICHEL Louis Physique théor. (Orsay).
 RUMPF Chimie (P.C.B.).
 BERGERARD Biol. Anim. (S.P.C.N.) (Orsay).
 BERTEIN Electronique (Orsay).
 BOUSSIÈRES Chimie des Radioéléments (Orsay).
 COUTURE (Mme) Thermodynamique et Mécanique
 Physique.
 ELLENBERGER Géologie appliquée.
 FRANC. Biol. Animale (P.C.B.).
 SCHNELL Botanique tropicale (Orsay).
 STOLKOWSKI Biol. Animale (P.C.B.).
 ACHER Chimie Biol. (Orsay).
 BAUDOIN Biologie.
 BEAUMONT Biologie animale.
 BLAMONT Géophysique Ionosphère.
 BOURREAU Biologie Végétale (S.P.C.N.)
 Orsay.
 CURIE D. Physique (M.G.P.).
 DURAND-DELGA Géologie.
 FREON Chimie Organique (Orsay).
 HELLER Physiologie végétale.
 TORTRAT Calcul des Probabilités.
 CAILLEUX Géologie (S.P.C.N.).
 MAGNAN T Physique (P.C.B.).
 DAUDEL Mécanique ondulatoire appliquée
 à la chimie théorique et à la
 Physique nucléaire.
 FOURCROY (Mlle) Biologie Végétale (S.P.C.N.).
 BARRAUD Physiologie Cellulaire.
 NOIROT Evolution des êtres organisés.
 FOURES-BRUHAT (Mme) T Mécan. Analytique et Mécanique
 céleste.
 VEIL (Mlle) Physiologie Générale.
 LWOFF T Microbiologie.
 SIESTRUNCK T Mécanique physique et expéri-
 mentale.
 LACOMBE T Métallurgie (Orsay).
 BROCHARD T Physique P.C.B. (Orsay).
 CABANNES T Mécanique générale.
 LESIEUR T Mathématiques M.P.C. (Orsay).
 HAZET T Mécanique générale (Orsay).

Secrétaire Général R. POULLAIN

A mes parents

Chapitre I

INTRODUCTION

Gutowsky, Mac Call et Slichter ¹⁾, Hahn et Maxwell ²⁾ ont découvert dans certains liquides et gaz, la présence de structure dans leur spectre de résonance magnétique nucléaire. La présence de multiplets à la place des raies simples a pu être expliquée en l'attribuant à une interaction de type scalaire $J \cdot \vec{I}_A \vec{I}_B$ entre les noyaux A et B. Cette interaction dite indirecte est différente de l'interaction dipôle - dipôle, en effet comme l'ont montré Ramsey et Purcell ³⁾, l'interaction du noyau A sur le noyau B s'effectue principalement par l'intermédiaire des électrons appartenant aux deux atomes correspondants. Le spin nucléaire $\vec{I}_A$ se couple avec un spin électronique $\vec{S}_A$, ce dernier échange sa magnétisation avec un spin électronique $\vec{S}_B$, qui crée à l'emplacement du noyau B, un champ local h . Les deux directions parallèle et anti-parallèle d'un ensemble de spins $\frac{1}{2}$ donneront deux champs locaux h et $-h$ constants; une observation à fréquence constante fera apparaître un doublet. La constante d'interaction vaudra $2 \gamma h = J$.

En champ élevé, Gutowsky, Mac Call et Slichter ⁴⁾; Hahn et Maxwell ⁵⁾; Banerjee, Das et Saha ⁶⁾ ont calculé et étudié les spectres de noyaux de même nature, non équivalents, en interaction, lorsque $\delta \sim J$. Anderson vérifia entre autre le cas de 2 protons en interaction; Bernstein, Pople et Schneider ⁸⁾, ont étudié le cas de 3 protons dont un seul est différent.

Nous avons étendu l'étude à des noyaux de spin $\frac{1}{2}$, d'atomes différents, en interaction indirecte: le phosphore et l'hydrogène liés dans les molécules $PO_3 H_3$ et $PO_2 H_2 Na$. L'interaction indirecte $J_{H.p}$ supérieure à 500 Hz, les résonances ont été observées en champ

très faible, de telle sorte que l'écart des fréquences de résonance des 2 noyaux, proportionnel à H_0 , soit de l'ordre de grandeur de J.

Chapitre II

SPECTROMETRE DE RESONANCE NUCLEAIRE DE HAUTE SENSIBILITE

A) Description du spectromètre

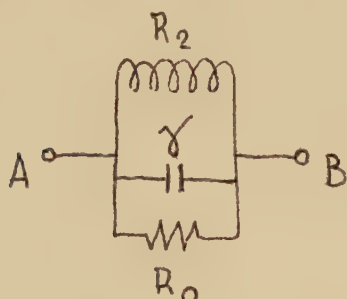
1. La bobine de réception

Une bobine de réception, à coefficient de qualité élevé, ($Q > 250$ dans la bande de fréquence 2 à 8 KHz), nous a permis d'augmenter le rapport signal sur bruit de notre spectromètre de R.M.N. Dans ce domaine de fréquence deux effets diminuent la qualité des bobines à air; ce sont:

- a) l'augmentation de la résistance d'un bobinage avec la fréquence;
- b) l'effet de capacité répartie.

Nous avons dans nos différentes bobines éliminé le plus possible le premier effet. L'effet Foucault se manifeste dans les sections; nous avons, à l'aide des calculs et abaqués de Terman⁹⁾, choisi un fil de Litz de 2,5 mm de diamètre moyen, composé de 75 brins, de 0,2 mm de diamètre. L'effet de bobinage a augmenté notre résistance en B.F. dans le rapport: 1,33.

L'effet de capacité répartie a pu être étudié, une fois le premier effet éliminé. La bobine étudiée est représentée schématiquement par l'ensemble suivant:



l : self; r : résistance alternative

γ : capacité répartie de la bobine

R_0 : résistance parallèle représentant l'angle de perte de la capacité répartie.

Lors de l'accord aux fréquences de travail, les capacités utilisées ont des angles de pertes diélectriques faibles (polystyrène: $\text{tg } \delta = 0,003$).

L'impédance Z de la bobine seule vaut:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{j\omega l + r} + \frac{1}{\rho + \frac{1}{j\gamma\omega}} = \frac{1}{j\omega l + r} + \frac{j\gamma\omega}{1 + j\omega\rho\gamma}$$

Nous avons donc une self apparente:

$$L'_e = \frac{\frac{1}{\omega^2\gamma} \left(\frac{l}{\gamma} - r^2 \right) - l \left(\frac{l}{\gamma} - \rho^2 \right)}{(r + \rho)^2 + \left(\omega l - \frac{1}{\gamma\omega} \right)^2}$$

si γ , r , ρ sont petits devant $l\omega$, ou à la forme approchée:

$$L'_e = l (1 - \omega^2 l \gamma)^{-1}$$

Pour la résistance apparente:

$$R'_e = \frac{r + \omega^4 \gamma^2 l^2 \rho + \omega^2 \gamma^2 r \rho (\rho + 2)}{(1 - \omega^2 \gamma l)^2 + \omega^2 \gamma^2 (r + \rho)^2} \approx \frac{r + \omega^4 \gamma^2 l^2 \rho}{(1 - \omega^2 \gamma l)^2}$$

$$R'_e = \frac{1}{(1 - \omega^2 \gamma l)^2} + \frac{\omega^4 \gamma^2 l^2 \rho}{(1 - \omega^2 \gamma l)^2}$$

le premier terme est la contribution de la capacité répartie, le deuxième terme donne l'augmentation de résistance due aux pertes du diélectrique constituant la capacité répartie (isolant émaillé entre brins).

Nous remarquerons aussi que le facteur de perte $\text{tg } \delta$ d'un diélectrique est lié à la pulsation, à la capacité répartie et à la résistance série ρ par la relation:

$$\text{tg } \delta = \rho \gamma \omega$$

La partie de résistance due aux pertes diélectriques R_d peut donc s'écrire:

$$R_d = \frac{\gamma l^2 \omega^3 \text{tg } \delta}{(1 - \omega^2 l \gamma)^2}$$

On voit donc ainsi que pour éliminer les pertes diélectriques il faut diminuer la capacité répartie, car l'isolant des brins possède un facteur de perte constant dans tous les fils ($\text{tg } \delta = 0,02$). La capacité répartie dans les bobines épaisses se manifeste entre les spires consécutives au sein d'une même couche, et entre une spire et les couches supérieure et inférieure. Lors de la construction de la bobine nous avons cherché à éviter, par simplicité, la capacité inter-couches. Pour cela nous avons construit trois bobines coaxiales et dans chacune nous avons éloigné les couches les unes des autres, par des couches de polystyrène d'épaisseurs variables, l'isolation la plus épaisse séparant les spires des 2 couches dont l'écart en potentiel est plus grand.

Enfin, afin d'éliminer les capacités parasites qui peuvent exister entre les parties extérieures des 3 bobines portées à des potentiels non nuls et le blindage, nous avons bobiné une couche sur toute la longueur, de fil de même origine; son extrémité est alors mise à terre et constitue un blindage vis à vis du bruit radioélectrique.

Résultats expérimentaux - La bobine utilisée pour nos recherches à 4 KHz a les caractéristiques suivantes:

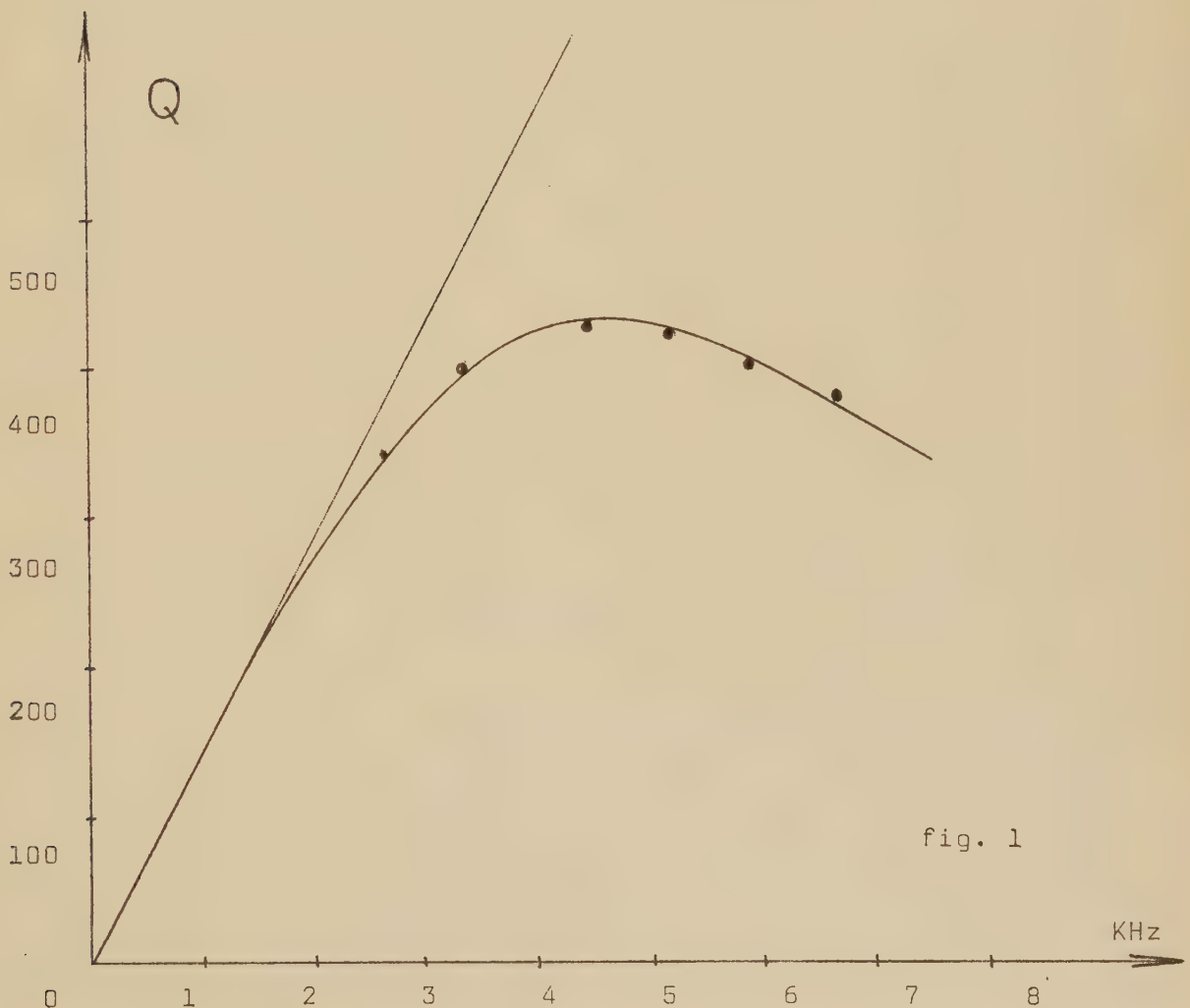
volume utile: 4 litres

$$\begin{aligned} l &= 0,225 \text{ H} \\ \gamma &= 190 \text{ pF} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} r_{\sim} &= 10 \Omega \\ r_{=} &= 7,5 \Omega \quad (\text{voir photo 1}) \end{aligned}$$

Sur la figure 1, nous avons indiqué les résultats des mesures du Q en fonction de la fréquence. La courbe théorique a été tracée en utilisant les formules citées plus haut.

$$Q = \frac{l\omega (1 - \omega^2 l \gamma)}{r + \gamma l^2 \omega^3 \operatorname{tg} \delta}$$



Les points expérimentaux coïncident en première approximation avec la courbe théorique, vérifiant ainsi l'importance du facteur de perte δ de l'isolant du fil.

2. Les bobines d'émission

Elles ont un diamètre de 35 cm, 84 spires par bobine réparties en 6 couches. L'écart entre elles est de 32 cm. L'homogénéité du champ radiofréquence est assurée à 10% près. Une tension efficace de 100 mV aux bornes des bobines crée un champ maximum de 1,2 mG.

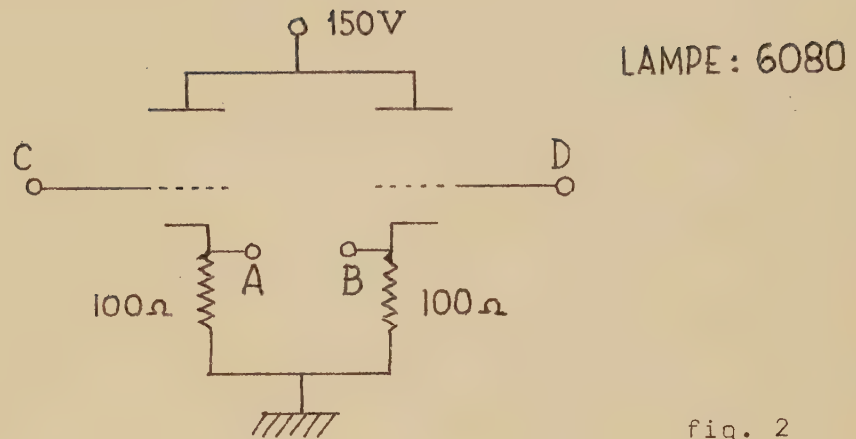
3. Champs magnétiques continu et de balayage

Nous avons utilisé le système de bobines déjà utilisées par MANUS¹⁰⁾ et ROCARD¹¹⁾. Ce sont des bobines d'Helmholtz de 1,2 m. de diamètre, orientées suivant le champ terrestre. Elles fournissent un champ H_0 d'appoint en raison de $1,4 \text{ mG/mA}$. L'inhomogénéité dans un volume de 5 litres est de l'ordre de $1 \text{ } \mu\text{G/mA}$.

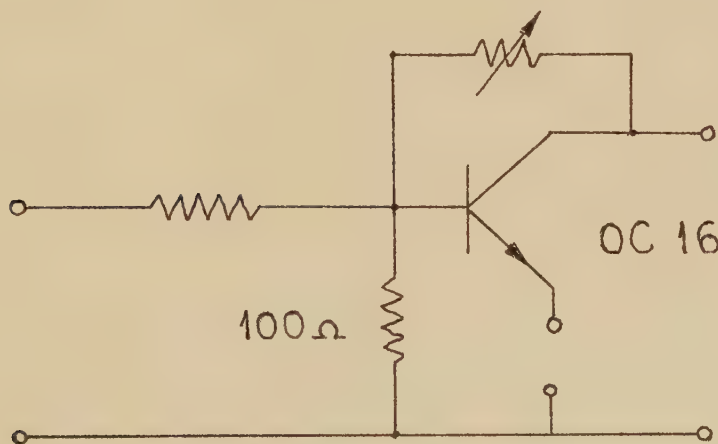
Les bobines de balayage (H_b) en position d'Helmholtz ont 0,8m de diamètre, le champ créé par 1 mA vaut 9 mG.

Le balayage en champ peut être obtenu soit en utilisant les bobines de balayage, ce qui est gênant pour de forts balayages car leur inhomogénéité n'est pas identique à celle des bobines (H_0), soit en utilisant les bobines (H_0). Nous avons construit deux dispositifs de balayage d'amplitude 250 mG.

a) Balayage avec les bobines (H_b). Un générateur de très basses fréquences C.R.C. fournit une tension variable linéaire en "dents triangulaires" de période maximum 1.000s. Ce générateur a dû être adapté à la résistance des bobines, car en deçà de $10 \text{ K}\Omega$, la distorsion dépasse 1%. Les bobines (H_b) ont une résistance de 200Ω . Nous avons réalisé le montage suivant en guise d'adaptation.



b) Balayage avec les bobines (H_0). Le générateur C.R.C. déjà décrit attaque un étage cathodyne dans lequel nous avons utilisé des transistors OC 16.



Les bobines (H_0) de résistance 5Ω sont intercalées entre le collecteur et la terre du montage. La mise en parallèle de plusieurs transistors permet le débit du courant désiré. Avec 3 transistors, nous avons pu obtenir un balayage stable de 300 mG de part et d'autre de la valeur H_0 .

4. Schéma de l'installation

Le générateur de fréquence est un oscillateur à quartz. Il délivre une tension qui est amplifiée et utilisée pour l'émission, la compensation et l'hétérodynage.

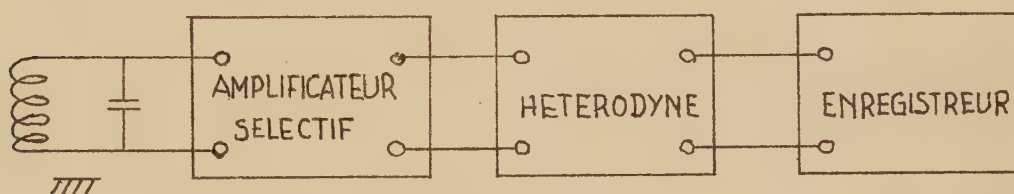


fig. 4

Les tensions alternatives qui attaquent les bobines d'émission et de compensation sont obtenues par emploi de transformateurs Haute-Fidélité (UNITRAN).

L'amplificateur sélectif est constitué dans l'ordre, par 3 étages amplificateurs à large bande, un étage cathodyne et un amplificateur sélectif. Les filaments sont chauffés à l'aide de batteries.

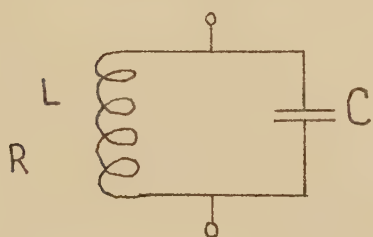
La tension amplifiée environ 10.000 fois est symétrisée et envoyée sur les grilles d'un détecteur de phase synchrone fonctionnant sur la fréquence de Larmor. La constante de temps de l'étage final peut varier entre 0,2 et 4 secondes.

L'enregistreur est un graphispot S.E.F.R.A.M.

B) Bruits et dérives1. Elimination des dérives

Une forte amplification du signal nucléaire exige une stabilité du leakage très poussée. Le leakage provient de la composition de la tension induite dans la bobine de réception par le champ radiofréquence H_1 et d'une tension créée sur la grille du préamplificateur, par un courant de même fréquence et de phase convenable traversant la résistance de grille. Ces deux tensions produites par des circuits de nature différente n'ont pas le même comportement lorsque la température de l'ensemble varie, le leakage ne reste pas invariable.

Considérons un circuit accordé L, R, C. Un flux magnétique



de fréquence donnée induit une tension E qui est Q fois celle créée

dans la bobine seule: e, nous ad-

mettons que e reste constante. Nous avons:

$$E = Qe = \frac{L\omega}{R} e = \frac{e}{RC\omega}$$

$$\text{d'où } \frac{\Delta E}{E} = \frac{\Delta e}{e} + \frac{\Delta R}{R} + \frac{\Delta C}{C} + \frac{\Delta \omega}{\omega}$$

La fréquence est stable à mieux que 10^{-6} près durant une journée; le choix de la qualité de la capacité d'accord donne un $\frac{\Delta C}{C}$ de l'ordre de $1,5 \times 10^{-4}$ pour une variation de 1° . La résistance a un coefficient de température de $4 \times 10^{-3} / ^\circ$. Par suite $\frac{\Delta E}{E} = \frac{\Delta R}{R}$. Cette dérive thermique se manifeste dans l'émission et dans la réception.

La thermostatisation de la tête de mesure à $20^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$ a limité la dérive. Le blindage massif constitué de plaques de bois tapissées de cuivre constitue un volant thermique convenable. Nous avons pu conserver un leakage inférieur au μV , pour une tension compensée de 100 mV, pendant une journée entière, avec beaucoup de précautions.

Par la suite nous avons augmenté la stabilité de leakage en réduisant la tension induite dans la bobine de réception à l'aide d'une bobine de compensation faiblement couplée, alimentée par une tension asservie à la tension aux bornes des bobines d'émission. Malheureusement, la nécessité de faire varier la phase de cette tension induite ne nous a pas permis de réaliser un asservissement complet, car le flux de compensation suit les variations de la tension et non du courant d'émission.

2. Bruits parasites

Généralement le bruit thermique de la tête de mesure intervient seul dans le rapport signal sur bruit. Nous avons, dans notre domaine de fréquence et dans notre laboratoire, décelé d'autres bruits. La bobine de réception est une très bonne antenne inductive, et nous observons après amplification sélective des trains d'onde, des pulses qui disparaissent en deça de 3 KHz et un bruit blanc, où on ne distingue aucune fréquence particulière.

Une étude directionnelle des pulses montre qu'ils sont magnétiques, leur "intensité" reste constante si l'axe de la bobine exploratrice reste dans un plan horizontal; si l'axe devient vertical ils disparaissent. Ces pulses sont polarisés par la proche présence d'un sol humide, plan conducteur. La bobine de réception, ne pouvant être verticale, nous avons construit pour éliminer ces pulses une deuxième bobine identique, à axe parallèle; les forces électromotrices

induites s'annulent si les deux bobines sont réunies convenablement; une seule étant soumise au champ H_1 et contenant l'échantillon. Les pulses créaient des oscillations amorties à une fréquence très voisine de la fréquence de travail; l'amplitude de celle-ci était telle qu'il y avait saturation des étages amplificateurs.

Le blindage, qui protège notre tête de mesure, constitué par deux cubes faits avec les plaques extérieures et intérieures, en cuivre, de l'enveloppe thermostatique, réduit l'amplitude des harmoniques du réseau. Pour la fréquence du réseau l'affaiblissement est environ de 10 db.

Malheureusement, les bobines en opposition n'annulent pas toutes les tensions alternatives parasites, car les appareils de laboratoire, les lignes, les transformateurs créent des champs inhomogènes à l'endroit des 2 bobines. Les fréquences de travail ont été choisies les plus éloignées possible des harmoniques du réseau.

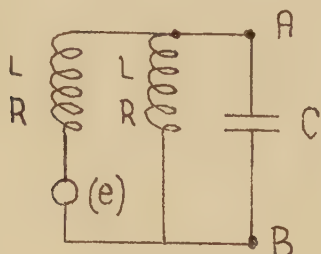
Les tensions d'émission et de compensation, obtenues par différents montages utilisant des lampes, sont elles aussi entachées de bruits; nous avons utilisé des transformateurs Haute-Fidélité à deux sorties symétriques ce qui a réduit le bruit décelé autour du leakage.

Les bobines de champ constant et de balayage, peuvent être sources de bruits, nous les avons accordées à une fréquence basse et mises à terre.

Le câble de liaison entre la bobine de réception et l'amplificateur, a été raccourci, en plaçant le préamplificateur à l'intérieur du blindage, la tension amplifiée est alors transmise par coaxial au reste de l'installation.

C. Rapport signal sur bruit

Calculons le rapport S/B d'un système de réception à double bobine, le signal ne se produisant que dans une seule.



Considérons une source de tension e dans une des branches du circuit ci-contre. Nous avons la relation:

$$e = (jL\omega + R) \left[1 + \frac{1}{1 - LC\omega^2 + jRC\omega} \right] i$$

A la résonance, c'est-à-dire pour $LC\omega^2 = 2$,

$$C \cong j [jL\omega + R] RC\omega = (jL\omega + R) i \cdot \frac{1}{Q}$$

$$E_{A,B} = (jL\omega + R) i = Qe$$

Le montage conserve l'amplitude du signal si le couplage entre les bobines est faible. La résistance équivalente de bruit sera:

$R_0 = L\omega Q/2$. En résumé la résistance de bruit à l'entrée est diminuée de moitié et le signal conservé.

a) Amplitude du signal. Nous utiliserons la solution de PO_3H_3 dans l'eau comme échantillon test de notre tête de mesure. Dans 10 cm^3 d'une telle solution, il y a 0,72 atome d'hydrogène, non lié directement au phosphore. La susceptibilité nucléaire s'écrit:

$$\chi = N \frac{\mu^2}{3KT} \cdot \frac{I+1}{I} = N \frac{(I+1)}{3KT} I \quad \gamma^2 \hbar^2 = 2,2 \times 10^{-10} \text{ (uem)}$$

l'amplitude du signal de dispersion à saturation (distance séparant les 2 pointes) se traduit par une tension E qui est liée à χ par la relation:

$$E = 4\pi\omega \cdot r_i \cdot S \cdot \varphi \chi \cdot H.$$

n est le nombre de spires, S est la section de l'échantillon, Q le coefficient de surtension des bobines.

En portant les valeurs numériques dans l'expression, nous obtenons une amplitude de 52 μV aux bornes de la capacité d'accord. Cette valeur est obtenue en supposant que tout l'échantillon est soumis au même champ H_1 et un coefficient de remplissage égal à l'unité. En fait ces deux conditions ne sont pas réalisées et le signal mesuré vaut 25 μV .

b) Rapport S/B avant hétérodynage. L'amplificateur qui lie la tête de mesure à l'étage de détection est sélectif, à 4 KHz il a une bande passante de 40 Hz. Le signal est amplifié et le bruit existant à l'entrée du détecteur, si R_0 est la résistance équivalente de la tête de mesure, prend la valeur:

$$B = \sqrt{\gamma_2} = (4 KT. R_0 \Delta F)^{1/2} = 0,3 \mu V$$

Le rapport S/B maximum vaut donc: 80.

Cette valeur est en accord avec l'expérience. Mais cela n'est vrai que si on distingue le bruit thermique des bruits parasites. En fait, généralement le S/B tombe à 25. Certains jours calmes il nous a été possible de déceler le seul bruit thermique.

c) Rapport S/B après hétérodynage. Rappelons brièvement le principe de la détection synchrone. Le signal de fréquence connue $S_1(t)$ modulé en amplitude interfère avec un signal de référence de même fréquence $S_2(t)$. L'appareil de détection effectue le produit $S_1(t) \cdot S_2(t)$.

$$\text{Posons } S_1(t) = A \cos \omega t + E(t)$$

$$S_2(t) = B \cos (\omega t + \varphi)$$

$E(t)$ représente le bruit qui se trouve à l'entrée du détecteur accompagnant le signal. Le produit $S_1(t) \cdot S_2(t)$ donne des composantes continues ou quasi continues et de fréquence double; éliminant ces dernières on obtient donc: une composante continue $\frac{1}{2} K A B \cos \varphi$, K étant la caractéristique du détecteur, proportionnelle à l'amplitude du signal et un spectre de bruit autour de la fréquence zéro, dû aux battements du bruit avec l'onde de référence.

Si RC est la constante de temps de l'intégrateur, et ΔF la bande passante de l'amplificateur précédant le détecteur, on a: un $\left[\frac{S}{B} \right]_d$ à la sortie du détecteur qui vaut:

$$\left[\frac{S}{B} \right]_d = \left[\frac{S}{B} \right]_e (8 RC \Delta F)^{1/2} \cdot \cos \varphi.$$

La détection synchrone permet de séparer les signaux de dispersion et d'absorption. Cette formule n'est valable que si le bruit est d'origine thermique, à répartition gaussienne autour de la fréquence étudiée. Si des bruits d'autre nature sont mêlés, il y a un compromis à rechercher, car en plus de l'amplitude, la phase et la fréquence de ces bruits peuvent varier. Une intégration trop forte fournira à l'enregistrement, des accidents sur les courbes, qui seront étalés dans le temps, diminuant le rapport S/B , les signaux étant parcourus en des temps voisins de la constante de temps $R.C.$

La détection de petits signaux se fait avec un RC de l'ordre de la seconde, et un tracé moyen peut être défini sur plusieurs enregistrements.

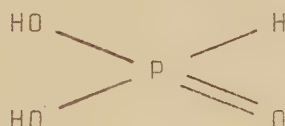
Le rapport S/B usuellement obtenu sur les courbes vaut: 100 (voir photo 2).

Dans nos expériences, nous avons pu ainsi déceler des signaux provenant de 5 Atome.G. d'Hydrogène dans un volume de 5 litres.

Chapitre III

INTERACTIONS INDIRECTES DANS LA MOLECULE D'ACIDE PHOSPHOREUX

A. Introduction. L'acide phosphoreux PO_3H_3 , a pour formule développée admise,



La liaison P-H est covalente, les autres atomes d'H étant facilement séparés de la molécule, les liaisons sont ici ioniques quoique la concentration puisse modifier le caractère de la liaison.

Gutowsky¹²⁾ a étudié en champ fort et Roux¹³⁾ en champ faible, l'acide phosphoreux en solution dans l'eau. Leurs résultats donnent pour J la valeur de $165 \text{ mG} \pm 1 \text{ mG}$. La valeur exacte dépend de la concentration de l'acide et Roux¹³⁾ indique que l'écart peut se chiffrer aux environs de 8 mG entre une forte et une faible dilution. Aussi la mesure précise de J n'est valable que si on définit la concentration. Dans nos expériences, la concentration relative est de 10,5 moles de PO_3H_3 pour 26,6 moles d' H_2O .

Rappelons que nous représentons par la lettre δ l'expression

$$\delta = H_0 (\chi_i - \chi_j)$$

qui est appelée "déplacement chimique"; χ_i est le rapport gyromagnétique du proton et χ_j celui du noyau de Phosphore. Nous envisageons l'étude des résonances de ^1H et de ^{31}P . Tous deux de spin $\frac{1}{2}$, les atomes correspondants appartiennent à la liaison P-H. Nous ferons d'abord l'étude théorique de ce système, pour cela nous nous inspirons de la méthode indiquée par POPLÉ¹⁴⁾; ensuite nous exposerons les résultats comparés de l'expérience.

B. Calcul de la fréquence et de l'intensité des transitions.

1. Hamiltonien complet $\mathcal{H}$

Un noyau qui possède un vecteur spin $\overset{-r}{I}$, a un moment angulaire $\hbar \vec{I}$ et un moment magnétique $\gamma \hbar \vec{I}$, γ étant le rapport gyromagnétique du noyau considéré. En Mécanique quantique, un moment angulaire dont le nombre quantique est I , peut prendre $2I + 1$ valeurs. Pour chaque noyau de spin $\frac{1}{2}$, il y a 2 états indépendants, la dégénérescence de ces 2 états est levée par application d'un champ magnétique.

Les fonctions d'onde, dites fonctions de spin, qui représentent l'état d'un spin dans un champ magnétique dans lequel I_z prend les valeurs $\pm \frac{1}{2}$ seront écrites α pour $I_z = \frac{1}{2}$ et β pour $I_z = -\frac{1}{2}$. Sur cette base, les matrices de Pauli donnent les 3 composantes d'un tel vecteur $\vec{I}$.

$$I_x = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad I_y = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & +i \\ -i & 0 \end{bmatrix} \quad I_z = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

Si la direction du champ magnétique H_0 est la direction négative de OZ, l'énergie d'un noyau dans le champ vaut $\gamma \hbar H_0 I_z$, que nous exprimerons en Hertz. Pour les deux noyaux envisagés l'Hamiltonien $\mathcal{H}^{(0)}$ du système sans interaction s'écrit:

$$\mathcal{H}^{(0)} = 2\pi^{-1} \cdot H_0 [\gamma_i I_z(i) + \gamma_j I_z(j)]$$

L'Hamiltonien d'interaction entre les deux spins s'écrit:

$$\mathcal{H}^{(1)} = J_{ij} \cdot \vec{I}(i) \cdot \vec{I}(j).$$

La constante de couplage J_{ij} est positive et s'exprime en Hz. L'interaction dipôle-dipôle est négligée, car le milieu est liquide.

L'Hamiltonien complet s'écrit:

$$\mathcal{H} = 2\pi^{-1} \cdot H_0 [\gamma_i I_z(i) + \gamma_j I_z(j)] + J_{ij} \vec{I}(i) \cdot \vec{I}(j).$$

2. Représentation

Le système des 2 spins donne 4 états possibles $\uparrow\uparrow, \uparrow\downarrow, \downarrow\uparrow, \downarrow\downarrow$. Les fonctions d'onde ψ_n qui représentent le système peuvent être formulées à partir des fonctions de spin des 2 noyaux classées dans un certain ordre.

S'il n'y a pas d'interaction, les ψ_n sont les fonctions d'onde stationnaires qui représentent le système des 2 noyaux dans un champ magnétique. Toutefois, l'Hamiltonien d'interaction $\mathcal{H}^{(1)}$ provoque un mélange entre les différentes ψ_n . De telle sorte que si $\mathcal{H}^{(0)}$ n'a que des éléments de matrice diagonaux, $\mathcal{H}^{(1)}$ peut avoir aussi des éléments non diagonaux. Il faut alors diagonaliser la matrice représentant l'Hamiltonien $\mathcal{H}$ complet.

Classification des ψ_n . Si $F_z = \sum I_z(n)$, on montre qu'il ne peut y avoir d'éléments de matrice non diagonaux de l'Hamiltonien $\mathcal{H}$ entre des produits de fonctions de spin correspondant à des valeurs différentes de F_z . Ainsi $\alpha\alpha$ pour qui $F_z = 1$ et $\beta\beta$ ($F_z = -1$) ne peuvent se mêler entre eux et avec $\alpha\beta$ ($F_z = 0$) et $\beta\alpha$ ($F_z = 0$), ce qui revient à dire que $\alpha\alpha$ et $\beta\beta$ sont des fonctions ψ_n stationnaires de l'Hamiltonien $\mathcal{H}$. $\alpha\beta$ et $\beta\alpha$ peuvent se mêler. On a ainsi:

ψ_n	PRODUIT DES FONCTIONS DESPIN	F_z	DESIGNATION
ψ_1	$\alpha\alpha$	1	S_1
ψ_2	$\frac{\alpha\beta + \beta\alpha}{\sqrt{2}}$	0	S_0
ψ_3	$\frac{\alpha\beta - \beta\alpha}{\sqrt{2}}$	0	a_0
ψ_4	$\beta\beta$	-1	S_{-1}

Tableau I

Seule la fonction ψ_3 est antisymétrique.

3. Eléments de matrice de $\mathcal{H}^p$

Eléments diagonaux. Puisque chaque fonction ψ_n est elle-même fonction propre de chaque terme diagonal dans $\mathcal{H}^p(0)$, les éléments correspondants de $\mathcal{H}^p(0)$ sont obtenus en remplaçant $I_z(i)$ et $I_z(j)$ dans $\mathcal{H}^p(0)$ par $\pm \frac{1}{2}$, par exemple l'élément diagonal correspondant à $\alpha\beta$ s'écrit:

$$2n^{-1} \cdot \frac{1}{2} (\chi_i H_0 - \chi_j H_0).$$

Pour trouver les éléments diagonaux complets, nous devons considérer le terme $J_{ij} \cdot \vec{I}(i) \cdot \vec{I}(j)$. Calculons les 4 termes, par exemple considérons:

$$\langle \alpha\alpha | J_{ij} \cdot \vec{I}(i) \cdot \vec{I}(j) | \alpha\alpha \rangle = J_{ij} [(\langle \alpha | I_x | \alpha \rangle)^2 + (\langle \alpha | I_y | \alpha \rangle)^2 + (\langle \alpha | I_z | \alpha \rangle)^2]$$

$\langle \alpha |$ est représenté par la matrice $\begin{bmatrix} 1 & 0 \end{bmatrix}$ et $|\alpha\rangle$ par $\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$, les matrices de Pauli donnant I_x, I_y, I_z nous obtenons:

$$\langle \alpha | I_x | \alpha \rangle = \langle \alpha | I_y | \alpha \rangle = 0$$

$$\langle \alpha | I_z | \alpha \rangle = \frac{1}{2}$$

Posons $J_{ij} = J$

d'où

$$\langle \alpha\alpha | J \cdot \vec{I}(i) \cdot \vec{I}(j) | \alpha\alpha \rangle = \frac{J}{4}$$

$$\langle \beta\beta | J \cdot \vec{I}(i) \cdot \vec{I}(j) | \beta\beta \rangle = \frac{J}{4}$$

$$\langle \alpha\beta | J \cdot \vec{I}(i) \cdot \vec{I}(j) | \alpha\beta \rangle = -\frac{J}{4}$$

$$\langle \beta\alpha | J \cdot \vec{I}(i) \cdot \vec{I}(j) | \beta\alpha \rangle = -\frac{J}{4}$$

Éléments non diagonaux. De même nous calculerons:

$$\langle \alpha\beta | J \vec{I}(i) \cdot \vec{I}(j) | \beta\alpha \rangle =$$

$$J \left[\langle \alpha | I_x | \beta \rangle \langle \beta | I_x | \alpha \rangle + \langle \alpha | I_y | \beta \rangle \langle \beta | I_y | \alpha \rangle + \langle \alpha | I_z | \beta \rangle \langle \beta | I_z | \alpha \rangle \right]$$

on trouve

$$\langle \alpha\beta | J \cdot \vec{I}(i) \cdot \vec{I}(j) | \beta\alpha \rangle = \frac{J}{2}$$

$$\langle \beta\alpha | J \cdot \vec{I}(i) \cdot \vec{I}(j) | \alpha\beta \rangle = \frac{J}{2}$$

Tous les autres éléments de matrice sont nuls. La matrice représentant $\mathcal{H}$ en fonction des $\alpha\alpha, \alpha\beta, \beta\alpha, \beta\beta$, s'écrit:

	$\alpha\alpha$	$\alpha\beta$	$\beta\alpha$	$\beta\beta$
$\alpha\alpha$	$\frac{(\gamma_i + \gamma_j)H_0 J}{2} + \frac{J}{4}$			
$\alpha\beta$		$\frac{(\gamma_i - \gamma_j)H_0 J}{2} - \frac{J}{4}$	$\frac{J}{2}$	
$\beta\alpha$		$\frac{J}{2}$	$\frac{(-\gamma_i + \gamma_j)H_0 J}{2} - \frac{J}{4}$	
$\beta\beta$				$-\frac{(\gamma_i + \gamma_j)H_0 J}{2} + \frac{J}{4}$

Tableau II

4. Valeurs propres de l'Hamiltonien. Nous n'avons à diagonaliser que les éléments de matrice correspondant au même F. La sous-matrice centrale est la seule à diagonaliser. A cette fin, résolvons l'équation séculaire du second ordre:

$$\mathcal{H}_{mn} - E \delta_{mn} = 0$$

donné par le déterminant; nous posons $\delta = (\gamma_i - \gamma_j) H_0$

et $\omega_0 = \frac{1}{2} (\gamma_i + \gamma_j) H_0$

$$\begin{vmatrix} \delta/2 - J/4 - E & J/2 \\ J/2 & -\delta/2 - J/4 - E \end{vmatrix} = 0$$

Nous obtenons les solutions suivantes:

$$E_2 = -\frac{J}{4} + \frac{1}{2} (\delta^2 + J^2)^{1/2}$$

$$E_3 = -\frac{J}{4} - \frac{1}{2} (\delta^2 + J^2)^{1/2}$$

qui sont les valeurs propres de $\mathcal{H}$, en remarquant que:

$$E_1 = \omega_0 + \frac{J}{4}$$

$$E_4 = -\omega_0 + \frac{J}{4}$$

sont aussi valeurs propres de $\mathcal{H}$.

Les niveaux d'énergie des 4 états du système sont donc déterminés; nous avons représenté sur la figure 5, l'évolution des différents niveaux d'énergie exprimés en Hz avec H_0 .

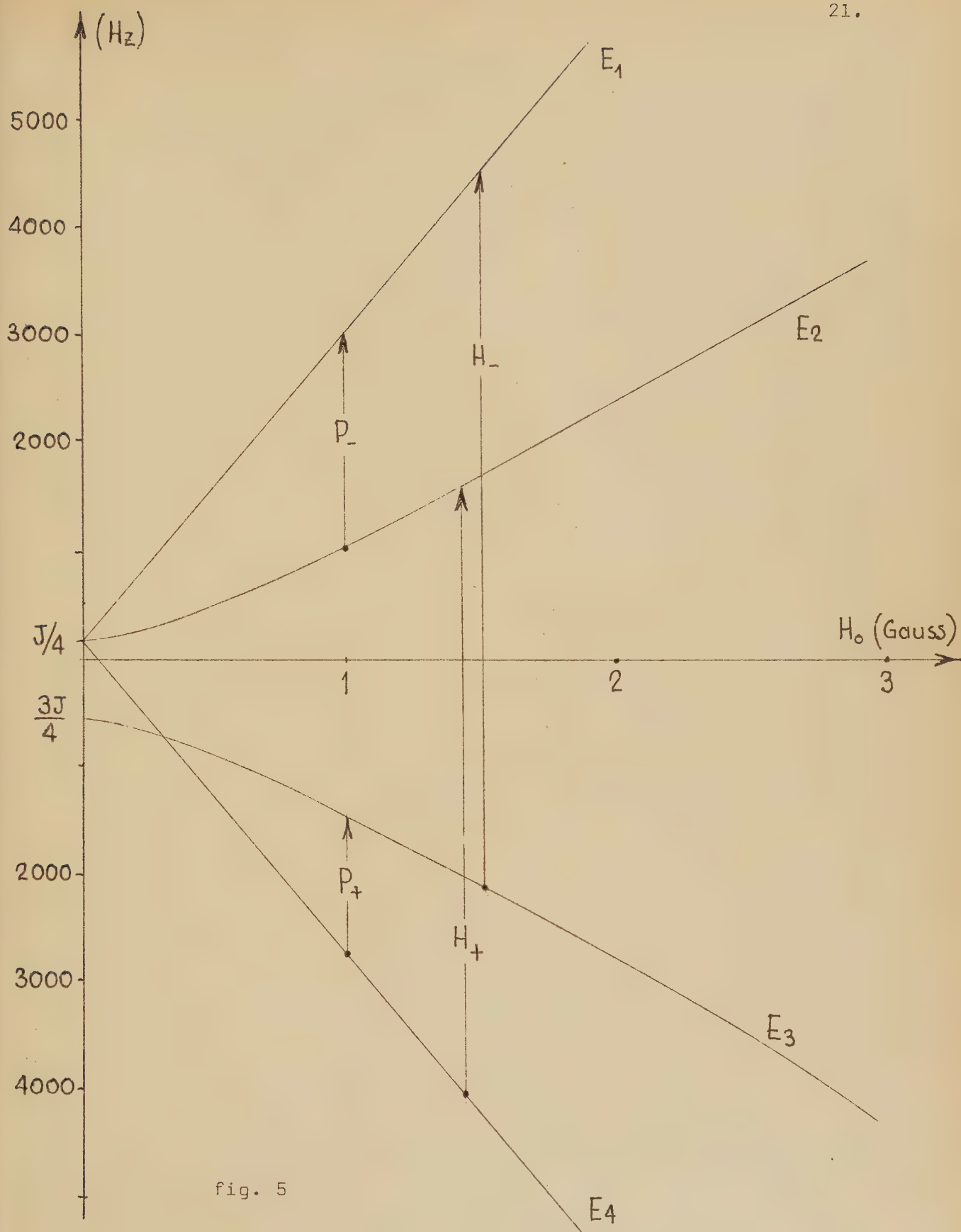


fig. 5

5. Transitions

Les transitions permises sont celles qui s'effectuent entre des niveaux pour lesquels F diffère de ± 1 .

Nous appellerons H_+ et H_- , P_+ et P_- les transitions relatives respectivement au proton et au noyau de Phosphore en faisant la convention suivante: l'observation des raies étant faite à fréquence constante, la raie H_+ est celle qui est située vers les champs forts, et H_- celle qui est du côté des champs faibles, de même pour le Phosphore. Nous noterons aussi que la résonance du noyau considéré se fait toujours au même champ H_0 , ce qui justifie l'écriture de l'Hamiltonien pour des expériences à fréquence fixe.

Nous avons donc les fréquences de transition suivantes:

$$(H_+) \quad E_2 - E_4 = \omega_0 - \frac{J}{2} + \frac{1}{2} (\delta^2 + J^2)^{1/2}$$

$$(H_-) \quad E_1 - E_3 = \omega_0 + \frac{J}{2} + \frac{1}{2} (\delta^2 + J^2)^{1/2}$$

$$(P_+) \quad E_3 - E_4 = \omega_0 - \frac{J}{2} - \frac{1}{2} (\delta^2 + J^2)^{1/2}$$

$$(P_-) \quad E_1 - E_2 = \omega_0 + \frac{J}{2} - \frac{1}{2} (\delta^2 + J^2)^{1/2}$$

Remarquons qu'en champ élevé, δ est grand devant J , les fréquences deviennent par exemple pour le proton:

$$(H_+) \quad E_2 - E_4 = \omega_0 + \frac{\delta}{2} - \frac{J}{2}$$

$$(H_-) \quad E_1 - E_3 = \omega_0 + \frac{\delta}{2} + \frac{J}{2}$$

Les satellites sont situés à $\pm J/2$ de la raie correspondant au noyau libre.

En champ nul (H_+) et (P_-) correspondent à une fréquence nulle, (H_-) et (P_+) à une fréquence J .

Nous remarquerons aussi que la transition (P_+) a une fréquence nulle pour un champ directeur d'environ 0,25 G.

6. Fonctions d'onde stationnaires du système

Elles sont obtenues par combinaison linéaire des fonctions de spin

$$\begin{aligned} \phi_1 &= a_{11} (\alpha\alpha) \\ \phi_2 &= a_{22} (\alpha\beta) + a_{23} (\beta\alpha) \\ \phi_3 &= a_{32} (\alpha\beta) + a_{33} (\beta\alpha) \\ \phi_4 &= a_{44} (\beta\beta) \end{aligned}$$

$$\phi_q = \sum_m a_{qm} \psi_m$$

$$q = 1, 2, 3, 4$$

Ces fonctions doivent être normalisées, par suite $a_{11} = a_{44} = 1$ posons $a_{22} = \cos \vartheta$ et $a_{23} = \sin \vartheta$.

Les coefficients a_{qm} vérifient la série d'équations linéaires

$$\sum \mathcal{H}_{mn} a_{qn} = E_q a_{qm}$$

$\mathcal{H}_{mn}$ étant l'élément de matrice de $\mathcal{H}$, de ligne m et de colonne n .

Nous obtenons ainsi:

$$a_{21} \mathcal{H}_{21} + a_{22} \mathcal{H}_{22} + a_{23} \mathcal{H}_{23} + a_{24} \mathcal{H}_{24} = E_2 a_{22}$$

or $\mathcal{H}_{21} = \mathcal{H}_{24} = 0$; $\mathcal{H}_{22} = \frac{\delta}{2} - \frac{J}{4}$ et $\mathcal{H}_{23} = \frac{J}{2}$.

$$\text{d'où } a_{22} \left[\frac{\delta}{2} - \frac{1}{2} (\delta^2 + J^2)^{1/2} \right] + a_{23} J/2 = 0$$

Posons: $2C = (\delta^2 + J^2)^{1/2}$

$$\frac{a_{22}}{a_{23}} = - \frac{J}{\delta - C} = \frac{\cos \vartheta}{\sin \vartheta}$$

Cette égalité n'est valable que si:

$$\begin{aligned} 2C \cos 2\vartheta &= \delta \\ 2C \sin 2\vartheta &= J \end{aligned}$$

De même nous trouverions:

$$\frac{a_{33}}{a_{32}} = - \frac{\cos \vartheta}{\sin \vartheta}$$

Les fonctions d'onde stationnaires correspondant aux différentes valeurs propres E_n sont donc:

	ϕ_n	E_n
1	$\alpha \alpha$	$\omega_0 + \frac{J}{4}$
2	$\cos \vartheta (\alpha \beta) + \sin \vartheta (\beta \alpha)$	$-\frac{J}{4} + C$
3	$-\sin \vartheta (\alpha \beta) + \cos \vartheta (\beta \alpha)$	$-\frac{J}{4} - C$
4	$\beta \beta$	$-\omega_0 + \frac{J}{4}$

Tableau III

7. Intensités relatives des transitions

Le champ radiofréquence H_1 induit des transitions entre les différents niveaux d'énergie, dont deux sont caractérisés par un mélange de produits de fonctions de spin $\alpha \beta$ et $\beta \alpha$.

Les transitions directement induites par le champ de pulsation ω_1 sont celles du proton.

$$\omega_1 = \gamma_1 H_0$$

Si nous observons la transition $2 \longleftrightarrow 4$

$$\beta \beta \longleftrightarrow \cos \vartheta (\alpha \beta) + \sin \vartheta (\beta \alpha)$$

lors du retournement d'un proton il y a échange d'énergie $\hbar \gamma_1 H_0$
 $= \hbar \omega_1$; lors du retournement du noyau ^{31}P : $\hbar \gamma_2 H_0 < \hbar \gamma_1 H_0$.

L'expérience montre que l'intensité de la transition $2 \leftrightarrow 4$, est proportionnelle à $(\cos \vartheta + \sin \vartheta)^2$.

Montrons que le retournement d'un noyau ^{31}P , équivaut en fait, lors de l'observation, au retournement d'un proton. En effet: $\hbar \omega_1 = \hbar \omega_2 + \hbar (\gamma_1 - \gamma_2) H_0$

le champ R.F. fournit un proton $\hbar \omega_1$, une partie $\hbar \omega_2$ retourne le ^{31}P et l'énergie restante fait passer le système de l'état $\beta\alpha$ à l'état $\alpha\beta$.

Par suite l'intensité de la transition, dans la théorie des perturbations, est proportionnelle au carré du module de l'élément de matrice de M_x , qui vaut:

$$M_x = \gamma_i [I_x(i) + I_x(j)]$$

correspondant aux 2 états entre lesquels s'effectue la transition.

Par exemple pour $3 \leftrightarrow 1$, l'intensité du signal est proportionnelle à

$$|-\sin \vartheta (\alpha\beta) + \cos \vartheta (\beta\alpha) | I_x(i) + I_x(j) | \alpha\alpha \rangle|^2 = \frac{1}{4} (\cos \vartheta - \sin \vartheta)^2$$

Résumons les résultats:

$$\text{Pour le proton: } \frac{A(H+)}{A(H-)} = \frac{1 + \sin 2\vartheta}{1 - \sin 2\vartheta}$$

$$\text{Pour le noyau de } ^{31}\text{P} \quad \frac{A(P-)}{A(P+)} = \frac{1 + \sin 2\vartheta}{1 - \sin 2\vartheta}$$

C) Etude expérimentale

Dans nos expériences, nous avons observé les résonances protoniques à différentes fréquences, nous avons repéré les signaux du phosphore à la fréquence de 4 KHz. A fréquence constante le phosphore donne des signaux environ 3 fois plus faibles que ceux du proton.

La photographie 3 représente le spectre des protons de la solution aqueuse de $\text{PO}_3 \text{H}_3$ à 4 KHz. Nous remarquons les différences d'amplitude et de largeur de raie, ainsi que la dissymétrie des satellites en regard avec la position du signal du proton libre.

1. Mesure de J.

L'intervalle en fréquence séparant les 2 satellites du proton reste constant et vaut J, lorsque le champ de résonance varie. Les mesures effectuées aux différentes fréquences donnent la valeur moyenne suivante:

$$J = 705 \pm 5 \text{ Hz}$$

A 4 KHz des mesures plus précises ont été faites. Nous avons utilisé la technique des bandes latérales. Si le champ H_0 est modulé avec la pulsation Ω , Williams et Gutowsky¹⁵⁾ ont montré que des signaux symétriques par rapport au signal nucléaire initial apparaissaient, séparés par des intervalles valant Ω quel que soit le noyau. Les amplitudes des différents signaux dépendent du taux de modulation $\frac{\gamma H_m}{\Omega}$.

Les bandes latérales du signal des protons libres sont provoquées au voisinage immédiat des signaux (H_+) et (H_-). La précision des pointés du centre des signaux de dispersion dépend du rapport S/B , et de la largeur de raie. Nous admettons que les positions des

raies sont mesurées au $1/10$ de mG, ce qui correspond au $\frac{1}{2}$ mm sur l'enregistrement. Le taux de modulation est tel que l'amplitude du signal initial est réduite aux $3/4$.

Après avoir défini une étroite plage de balayage autour du signal à repérer, (H_+) par exemple, nous faisons apparaître durant un balayage lent une bande latérale $H_{(A)}$ avant le signal et une autre $H_{(B)}$ après; en changeant la fréquence, on obtient

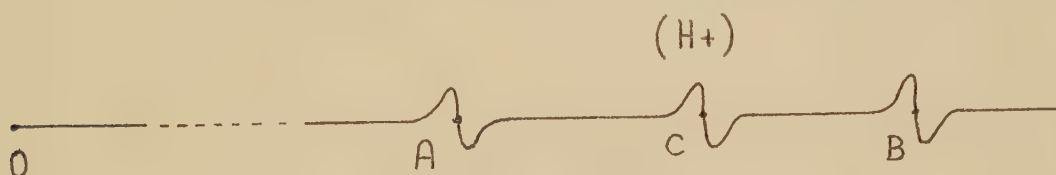


Fig. 6

ainsi l'enregistrement représenté sur la fig. 6, les fréquences sont lues sur le compteur de fréquence Hewlett-Packard à 10^{-6} près.

La mesure des segments AC et CB sur l'enregistrement donne la valeur de OC, c'est-à-dire de la fréquence OC. L'erreur de mesure est due principalement à la mesure des segments AC, et CB. Dans nos expériences nous avons pour valeur moyenne de AC et CB: 25 Hz.

Plusieurs mesures nous ont permis de déterminer la valeur de OC pour notre solution:

$$OC = 299,8 \pm 0,3 \text{ Hz.}$$

De même OC' pour la raie (H_-) nous a donné

$$OC' = 398,8 \pm 0,4 \text{ Hz.}$$

D'où

$$J = 698,6 \pm 0,7 \text{ Hz.}$$

2. Position des raies en fonction du champ H_0

Dans une note aux Comptes-Rendus¹⁶⁾, nous avons indiqué les fréquences des raies (H_+) et (H_-) à 6 KHz. Ces fréquences s'écrivent:

$$(H_+) \quad \omega_0 - \frac{J}{2} + \frac{1}{2} (J^2 + \delta^2)^{1/2}$$

$$(H_-) \quad \omega_0 + \frac{J}{2} + \frac{1}{2} (J^2 + \delta^2)^{1/2}$$

La résonance des protons libres (H_0) se fait à $\omega_0 + \delta/2$.

En champ faible, les 2 satellites toujours séparés par l'intervalle J sont symétriques à $\pm J/2$ de la fréquence $\omega_0 + \frac{1}{2}(J^2 + \delta^2)^{1/2}$. Afin de vérifier cette évolution nous avons calculé le rapport ρ des distances de (H_+) et (H_-) à (H_0).

$$\rho = \frac{\delta/2 + \frac{J}{2} - \frac{1}{2} (\delta^2 + J^2)^{1/2}}{-\frac{\delta}{2} + \frac{J}{2} + \frac{1}{2} (\delta^2 + J^2)^{1/2}}$$

Sur la fig. 7, nous avons tracé la courbe représentant ρ en fonction du champ magnétique. Les résultats des mesures sont indiqués par les points:

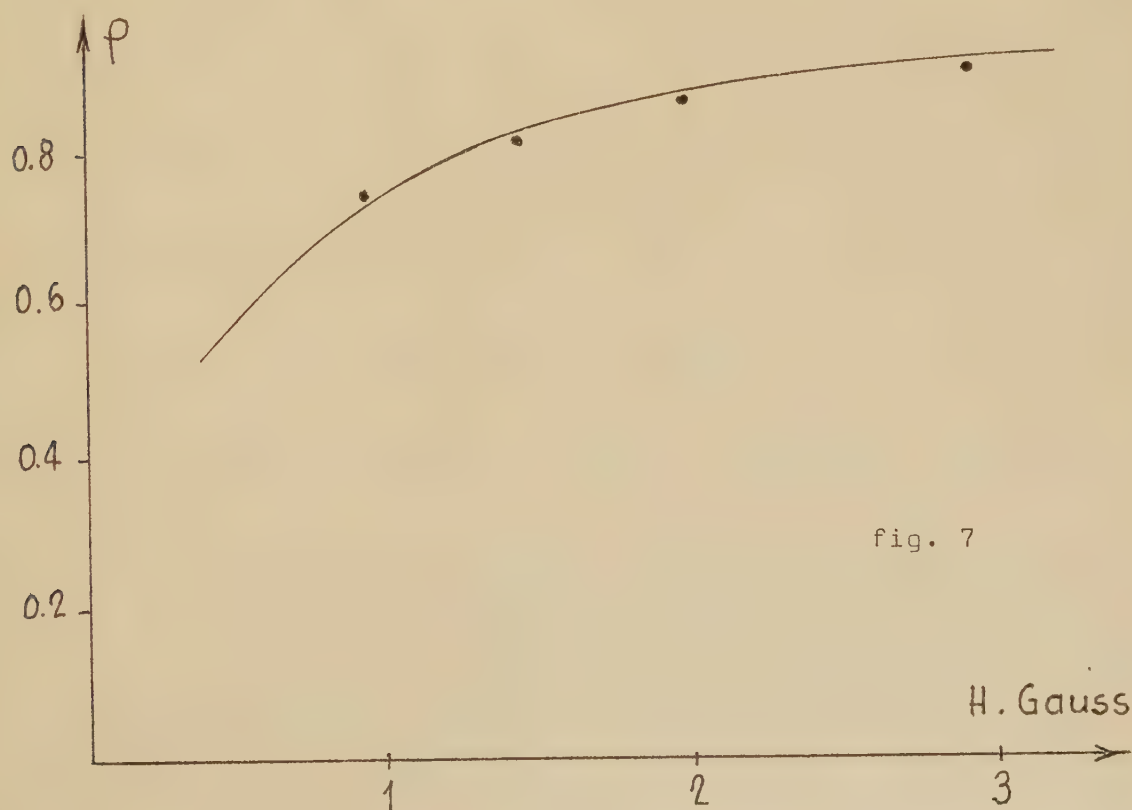


fig. 7

3. Résonance en champ inhomogène

Dans les liquides où les mouvements moléculaires sont importants, le temps de relaxation transversale T_2 est grand devant l'inhomogénéité du champ directeur exprimée en secondes. Au cours du tracé d'une courbe de résonance des noyaux contenus dans un liquide, placé dans un champ inhomogène, les noyaux résonnent les uns après les autres et la courbe de résonance est plus large que celle qui correspond au temps de relaxation T_2 .

Si nous isolons en pensée, un élément de volume homogène où se produit une résonance, les signaux d'absorption et de dispersion répondront aux formules de Bloch, où interviennent les T_1 et T_2 . Tous les éléments de volume interviennent à des époques différentes lors du balayage en champ.

L'expérience montre que les courbes de dispersion et d'absorption ont des formes semblables à celles de Lorentz.

Afin de trouver les expressions de la dispersion et de l'absorption, nous ferons l'hypothèse suivante sur l'inhomogénéité¹⁷⁾: soit $h(x) dx$ une fonction normalisée qui représente le nombre relatif de noyaux qui résonnent à la fréquence entre les fréquences

$\omega_0 + x + dx$ et $\omega_0 + x$ (ω_0 étant la fréquence correspondant à la proportion la plus importante); nous dirons que $h(x)$ s'écrit:

$$h(x) = \frac{T_+}{\pi} \cdot \frac{1}{1 + (x T_+)^2}$$

où $T_+ = 2/\gamma \Delta H_0$; ΔH_0 étant la largeur à mi-hauteur due à l'inhomogénéité de H_0 .

On montre que le mélange de cette distribution lorentzienne et de celle de la raie de résonance donne une distribution du même type, avec une largeur de raie résultante, somme des deux. Nous définirons la $\frac{1}{2}$ largeur de raie expérimentale ainsi:

$$\frac{1}{T_0} = \frac{1}{T_+} + \frac{1}{T_2} (1 + \gamma^2 H^2 T_1 T_2)^{1/2}$$

Avec les hypothèses faites, nous pouvons donner l'expression de la composante d'absorption.

$$v = \frac{\gamma H_1 M_0}{(1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)^{1/2}} \cdot \frac{T_2' \cdot T_+}{T_2' + T_+} \cdot \frac{1}{1 + (\Delta\omega T_0)^2}$$

où $\Delta\omega = \omega_0^0 - \omega$

La composante de dispersion:

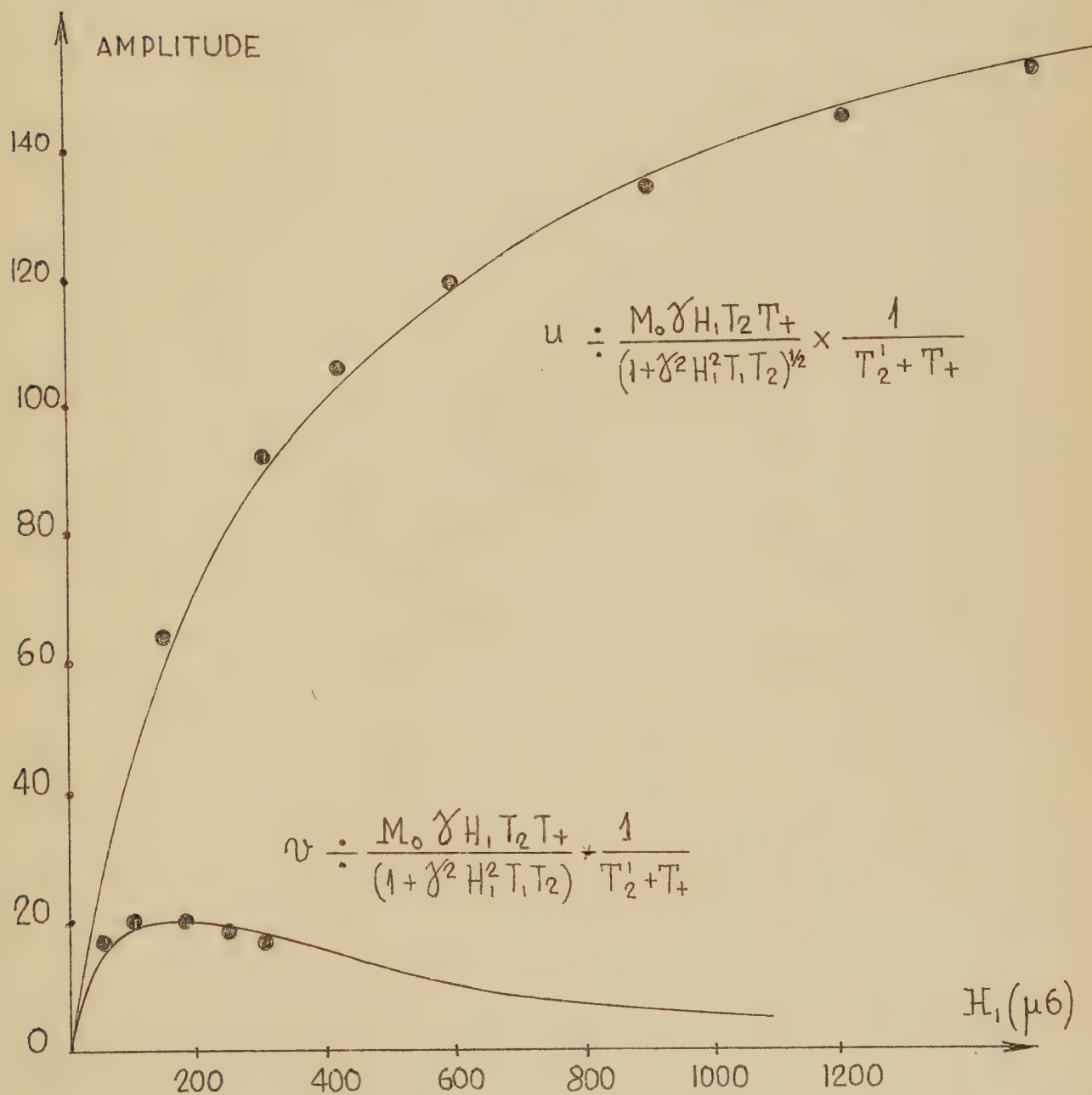
$$u = \frac{\gamma H_1 M_0}{(1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)^{1/2}} \cdot \frac{T_2 \cdot T_+}{T_2' + T_+} \cdot \frac{\Delta\omega T_0}{1 + (\Delta\omega T_0)^2}$$

Nous avons vérifié expérimentalement ces formules, pour les protons de l'eau distillée, non désoxygénée, pour laquelle $T_1 = T_2 = 2,3$ s. Si nous saturons la résonance pour $T_2' < T_+$, nous voyons que $(U_{\max})_{\max}$ tend vers $\frac{M_0}{2} \cdot \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} \approx \frac{M_0}{2}$, l'amplitude maximum de la dispersion est celle de la raie naturelle. La saturation du signal d'absorption des noyaux répond à la condition de saturation $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 = 1$, mais on s'aperçoit que la valeur limite $\frac{M_0}{2} \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}$ est multipliée par $\frac{T_2' \cdot T_+}{T_2' + T_+}$ qui est inférieure à l'unité et réduit ainsi l'amplitude du signal global d'absorption. Autre vérification: la fig. 8 représente les variations de l'amplitude des signaux de dispersion et d'absorption, des protons libres de la solution d'acide phosphoreux, en fonction du champ H_1 dans un champ inhomogène.

Le rapport des hauteurs des signaux u et v a pour valeur:

$$(1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)^{1/2}$$

Les courbes représentent les fonctions u et v calculées à partir des formules déjà citées, la position des points expérimentaux montre l'accord.



a) Etalonnage du champ H_1 .

La correspondance entre la valeur du champ radiofréquence H_1 moyen pour tout le volume de l'échantillon et la tension efficace aux bornes des bobines d'émission, nous est fournie dans l'étude des variations de la largeur de raie des protons de l'eau, par la pente de l'asymptote à la courbe:

$$\frac{1}{T_0} = \frac{1}{T_+} + \frac{1}{T_2} (1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)^{1/2}$$

qui devient égale pour $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 > 1$ à: $\frac{1}{T_0} = \frac{1}{T_+} + \gamma H_1 \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}$
 le rapport sous le radical vaut 1; ainsi nous avons trouvé qu'à 100 mV aux bornes de l'émission correspondent 600 μ G, amplitude maximum de H_1 .

b) Etude de la solution de PO_3H_3 dans l'eau.

La résonance des protons libres de la solution a été étudiée. La fig. 9 représente les variations de la $\frac{1}{2}$ largeur expérimentale en fonction de H_1 . Une première remarque indique que la droite asymptote a une pente unité, par suite $T_1 = T_2$.

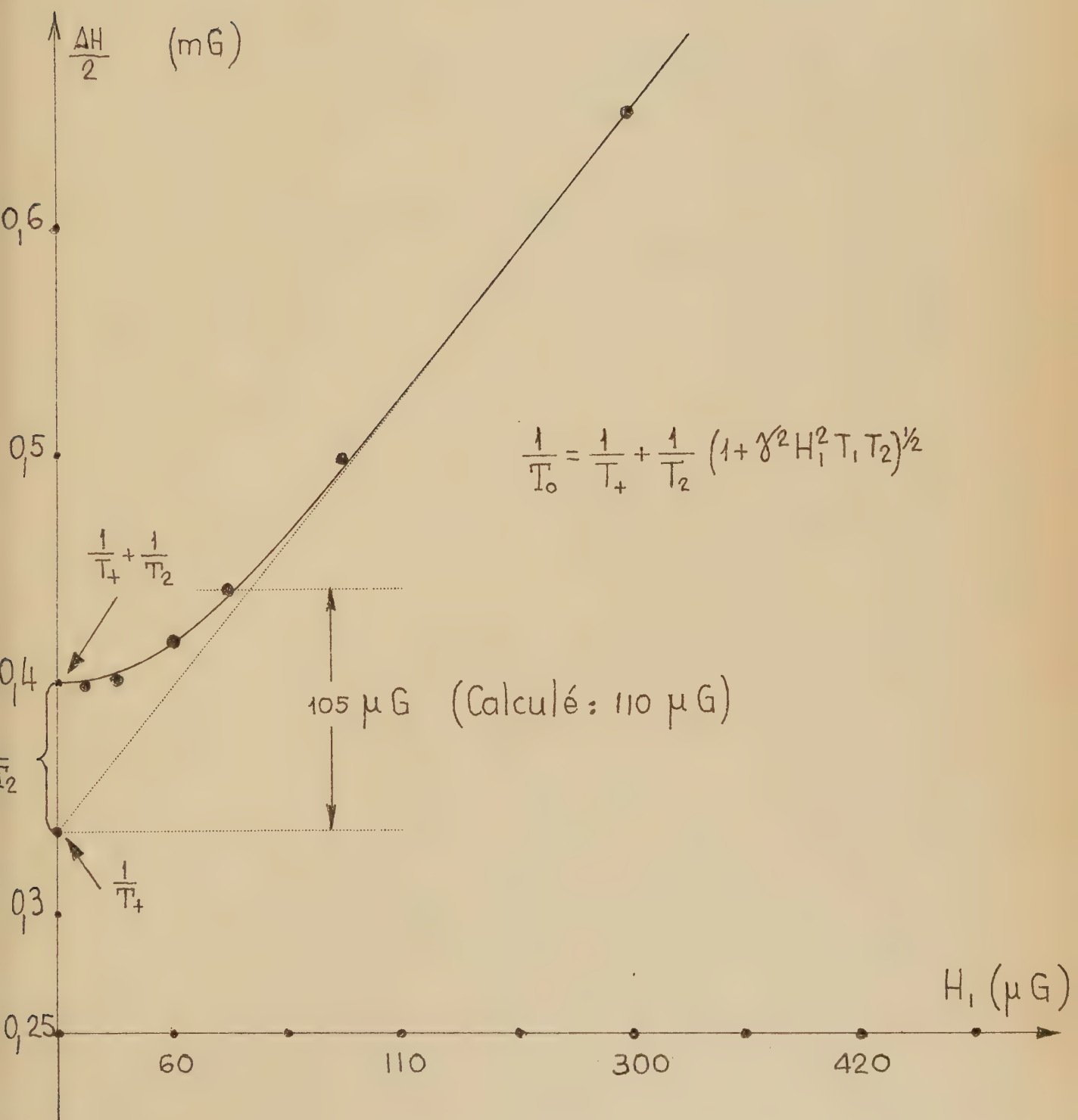


fig. 9

L'ordonnée à l'origine de cette droite nous fournit $\frac{1}{\gamma T_+}$, inhomogénéité du champ dans un échantillon de 5 litres: $340 \mu\text{G}$ pour 500 mG de champ d'appoint.

La différence des ordonnées à l'origine nous donne T_2 , qui est le temps de relaxation transversal des protons; ici $T_2 = 0,6$ seconde.

c) Surface et intensité du signal

Les formules citées précédemment montrent que le produit de la demi-largeur par la hauteur du signal de dispersion, lui-même proportionnel à la surface du signal, est indépendant de T_1 , T_2 , T_+ .

$$S_d \doteq M_0 \gamma H_1$$

Ce résultat vérifié expérimentalement, nous a permis de comparer les intensités des raies de résonance protoniques; le rapport des pentes, toutes conditions étant égales, nous donne le rapport des valeurs de M_0 .

4. Largeurs et intensités relatives des satellites du proton.

Les largeurs de (H_+) et (H_-) ont été mesurées à des champs H_1 croissants, l'amplitude du balayage est faible, seule la valeur de H_0 est ajustée, l'inhomogénéité est chaque fois connue. Dans une communication au Colloque Ampère 1961¹⁸⁾, nous avons signalé des largeurs de raies différentes pour les 2 satellites à 4 KHz. Des mesures plus précises, faites depuis, ont été résumées sur la fig. 10, nous avons aussi inscrit la largeur de raie des protons libres, pour qui $T_1 = T_2$.

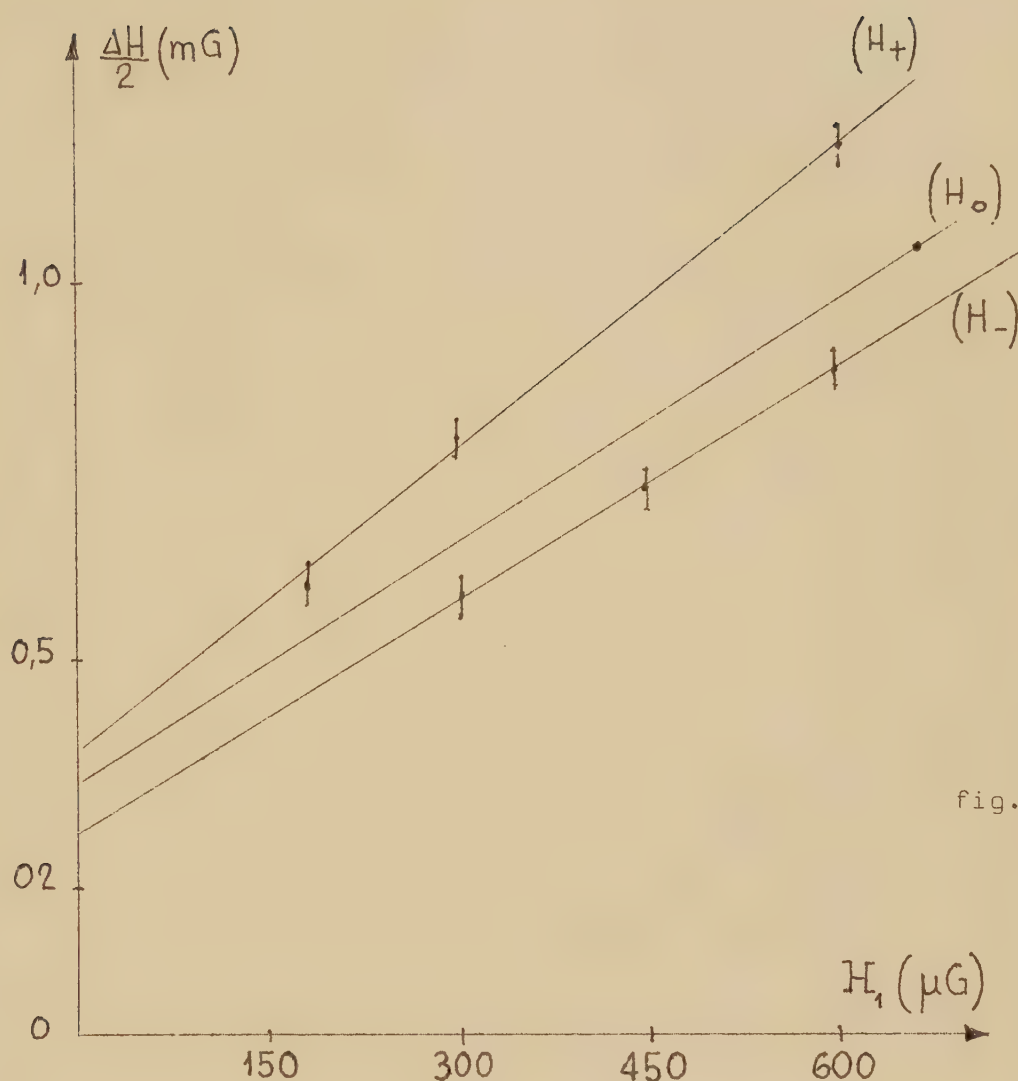


fig. 10

Les droites aboutissent aux ordonnées définissant les différentes inhomogénies. La petitesse des signaux et l'existence du bruit ne nous ont pas permis de faire de mesures plus précises qu'à 5% près.

Nous remarquons que les pentes sont différentes; celle relative à (H_+) est supérieure à 1, ce qui montre que le rapport T_1/T_2 pour cette raie est devenu supérieur à 1: $(T_2)_+ < (T_1)_+$, celle relative à (H_-) a même pente que celle des protons libres, d'où $(T_2)_- = (T_1)_-$.

A 4 KHz le rapport des intensités de (H_+) et (H_-) a été obtenu, à l'aide des surfaces des signaux de dispersion, le rapport trouvé donne 1,75, en accord avec la théorie qui exige 1,8. La fig. 11 indique la méthode utilisée pour le calcul du rapport expérimental.

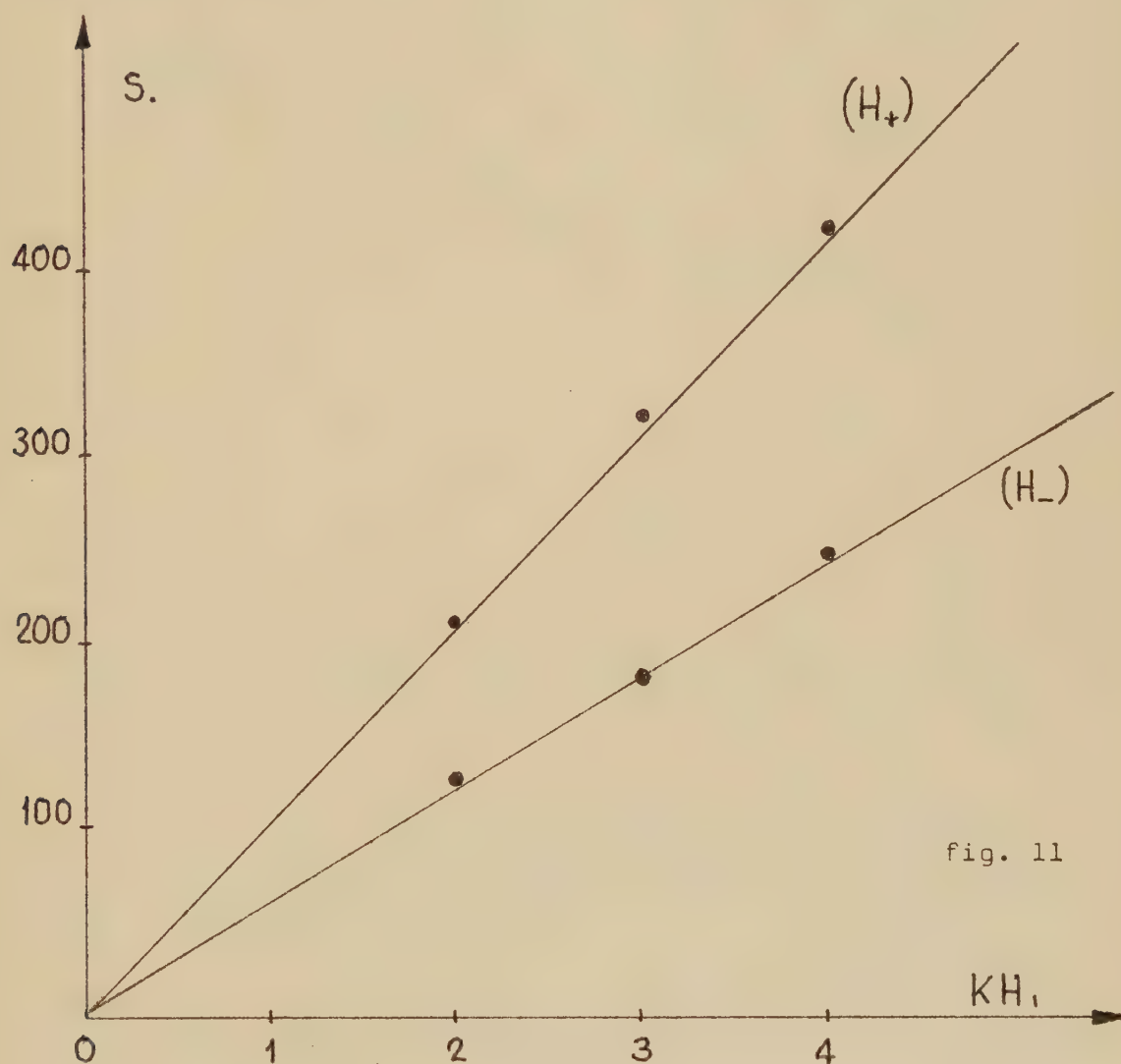


fig. 11

A chaque fréquence étudiée, nous avons ainsi déterminé le rapport des amplitudes de (H_+) et (H_-) , qui dépend de δ , et J .

$$R = \frac{A(H_+)}{A(H_-)} = \frac{1 + \frac{J}{(J^2 + \delta^2)^{1/2}}}{1 - \frac{J}{(J^2 + \delta^2)^{1/2}}}$$

Sur la fig. 12 on a représenté la courbe théorique de R , et les points expérimentaux, en fonction du champ directeur H_0 .

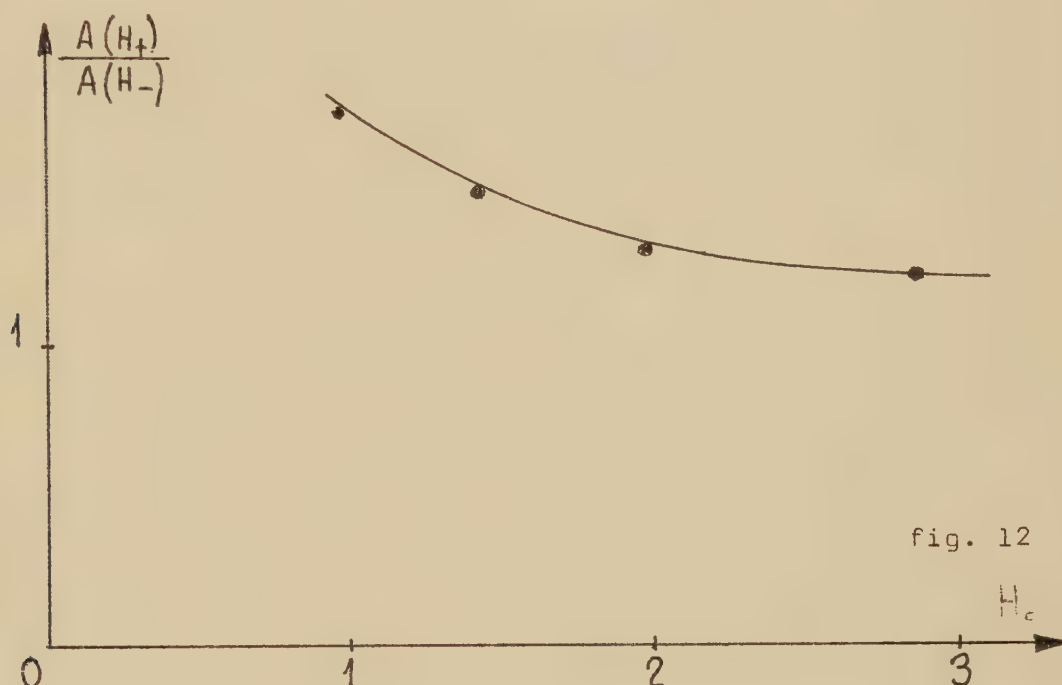


fig. 12

L'accord entre l'expérience et la théorie est donc vérifié à la fois pour la position des raies, et pour l'intensité des signaux à mieux que 1% près.

5. Résonance du noyau de Phosphore

L'interaction indirecte entre ^1H et ^{31}P décompose la raie du noyau libre de Phosphore en 2 raies distantes de $J = 700 \text{ Hz}$ (410 mG).

Expérimentalement nous avons décelé les 2 raies, leur hauteur est faible (le rapport S/B obtenu est de l'ordre de 4), elle est en accord avec l'amplitude attendue, pour des conditions identiques de saturation, 40% de celle des protons. L'intervalle mesuré vaut: $430 \text{ mG} \pm 10 \text{ mG}$, l'imprécision est due à la lecture du courant I_0 produisant le champ H_0 .

Les 2 raies ont sensiblement même intensité, contrairement à celles du proton, en effet, la résonance du ^{31}P s'est effectuée à un champ de 2,3 G, le rapport J/δ prend la valeur 0,1 et le rapport des amplitudes vaut 1,1.

Chapitre IV

INTERACTIONS INDIRECTES DANS LA SOLUTION AQUEUSE DE $\text{PO}_2\text{-H}_2\text{-Na}$

L'anion hypophosphoreux $[\text{PO}_2\text{H}_2]^-$ a la forme d'un tétraèdre dans lequel 2 sommets sont occupés par les atomes d'Oxygène et les 2 autres par les protons, l'atome de Phosphore est au centre du tétraèdre, les liaisons P-H font entre elles un angle de 92° , les liaisons P-O un angle de 120° . Cette structure offre la propriété de symétrie qui rend les 2 protons identiques au point de vue magnétique.

L'édifice constitué par les noyaux ^{31}P et ^1H est du type AB_2 , l'interaction indirecte ne se manifeste qu'entre ^{31}P et ^1H .

L'étude du spectre de cette solution, dans les champs très faibles a déjà été entreprise par Hennequin¹⁹⁾, il employait la prépolarisation pour augmenter la sensibilité du spectromètre. La position des raies a été vérifiée, mais les amplitudes mesurées différaient de celles calculées. Nous avons repris l'étude, utilisant la méthode de Bloch sans prépolarisation.

1. Calcul de la fréquence et de l'intensité des raies

Le détail des calcul a été exposé par Hennequin¹⁹⁾, nous nous contenterons de citer l'essentiel des résultats. Comme pour la précédente étude δ vaudra $H_0(\gamma_H - \gamma_P)$.

L'Hamiltonien $\mathcal{H}$ du système des 3 spins $\frac{1}{2}$ s'écrit

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^{(0)} + \mathcal{H}^{(1)}$$

où $\mathcal{H}^{(0)} = 2\pi^{-1} \cdot H_0 [\gamma_P I_z + \gamma_H (I_z' + I_z'')]$

I_z est la composante suivant OZ du spin de ^{31}P , I_z' d'un des protons, I_z'' du second.

$$\mathcal{H}^{(1)} = J (\vec{I} \cdot \vec{I}' + \vec{I} \cdot \vec{I}'')$$

J est ici la constante d'interaction indirecte entre les protons et ^{31}P .

Les valeurs propres de $\mathcal{H}$ sont calculées pour les différentes valeurs de $F_z = \sum_n I_z(n)$; si ν_P et ν_H sont les fréquences des noyaux ^{31}P et ^1H pour le champ H_0 , nous obtenons:

F_z	FONCTION	VALEURS PROPRES DE $\mathcal{H}$
$3/2$	$S_{3/2}$	$\nu_H + \nu_{S_{1/2}} + \frac{J}{2}$
$1/2$	$1S'_{1/2}$	$\nu_{H_{1/2}} - \frac{J}{4} + \frac{1}{2} (\delta^2 - J\delta + \frac{9J^2}{4})^{1/2}$
$1/2$	$2S'_{1/2}$	$\nu_{H_{1/2}} - \frac{J}{4} + \frac{1}{2} (\delta^2 - J\delta + \frac{9J^2}{4})^{1/2}$
$1/2$	$a_{1/2}$	$\nu_{P_{1/2}}$
$-1/2$	$1S'_{-1/2}$	$-\nu_{H_{1/2}} - \frac{J}{4} + \frac{1}{2} (\delta^2 + J\delta + \frac{9J^2}{4})^{1/2}$
$-1/2$	$2S'_{-1/2}$	$-\nu_{H_{1/2}} - \frac{J}{4} - \frac{1}{2} (\delta^2 + J\delta + \frac{9J^2}{4})^{1/2}$
$-1/2$	$a_{-1/2}$	$-\nu_{P_{1/2}}$
$-3/2$	$S_{-3/2}$	$-\nu_H - \nu_{P_{1/2}} + \frac{J}{2}$

Tableau IV

Si nous définissons les quantités positives C_+ , C_- et les angles ϑ_+ et ϑ_- , comme le fait Pople¹⁴⁾ par:

$$(C_-) \cos 2\vartheta_- = -\frac{\delta}{2} + \frac{J}{4}$$

$$(C_-) \sin 2\vartheta_- = \frac{J}{\sqrt{2}}$$

$$(C_+) \cos 2\vartheta_+ = -\frac{\delta}{2} - \frac{J}{4}$$

$$(C_+) \sin 2\vartheta_+ = \frac{J}{\sqrt{2}}$$

où $C_+ = \frac{1}{2} \left(\delta^2 + J\delta + \frac{9J^2}{4} \right)^{1/2}$

$$C_- = \frac{1}{2} \left(\delta^2 - J\delta + \frac{9J^2}{4} \right)^{1/2}$$

Les fonctions d'onde stationnaires ϕ_n correspondant aux valeurs propres de $\mathcal{H}$ sont résumées dans le tableau V.

ETAT	FONCTION D'ONDE STATIONNAIRE ϕ_n .
$S_{3/2}$	$\alpha\alpha\alpha$
$1S'_{1/2}$	$\sin \vartheta_- \frac{\alpha(\alpha\beta\beta)}{\sqrt{2}} + \cos \vartheta_- \beta\alpha\alpha$
$2S'_{1/2}$	$-\cos \vartheta_- \frac{\alpha(\alpha\beta+\beta\alpha)}{\sqrt{2}} + \sin \vartheta_- \beta\alpha\alpha$
$a_{1/2}$	$\alpha(\alpha\beta - \beta\alpha)/\sqrt{2}$
$1S'_{-1/2}$	$\sin \vartheta_+ \alpha\beta\beta + \cos \vartheta_+ \frac{\beta(\alpha\beta+\beta\alpha)}{\sqrt{2}}$
$2S'_{-1/2}$	$-\cos \vartheta_+ \alpha\beta\beta + \sin \vartheta_+ \frac{\beta(\alpha\beta+\beta\alpha)}{\sqrt{2}}$
$a_{-1/2}$	$\beta(\alpha\beta - \beta\alpha)/\sqrt{2}$
$\delta_{3/2}$	$\beta\beta\beta$

Tableau V

Il ne peut y avoir de transitions entre des états de symétrie différents et pour toute transition $\Delta F_z = \pm 1$. Il y a neuf transitions possibles. Le tableau VI donne pour les différentes transitions, la fréquence et l'intensité correspondantes.

	TRANSITIONS	FREQUENCES	INTENSITES RELATIVES
1	$S_{-3/2} \rightarrow 2S'_{-1/2}$	$\frac{V_H - V_D}{2} - \frac{3J}{4} - C_+$	$K [\sqrt{2} \sin \vartheta_+ - \cos \vartheta_+]^2$
2	$1S'_{-1/2} \rightarrow 2S'_{1/2}$	$V_H - C_+ - C_-$	$K [\sqrt{2} \sin(\vartheta_+ - \vartheta_-) + \cos \vartheta_+ \cos \vartheta_-]^2$
3	$a_{-1/2} \rightarrow a_{1/2}$	V_D	K
4	$1S'_{1/2} \rightarrow S_{3/2}$	$\frac{V_H + V_D}{2} + \frac{3J}{4} - C_-$	$K [\sqrt{2} \sin \vartheta_- + \cos \vartheta_-]^2$
5	$1S'_{-1/2} \rightarrow 1S'_{1/2}$	$V_H + C_- - C_+$	$[\sqrt{2} \cos(\vartheta_+ - \vartheta_-) + \cos \vartheta_+ \sin \vartheta_-]^2$
6	$S_{-3/2} \rightarrow 1S'_{-1/2}$	$\frac{V_H + V_D}{2} - \frac{3J}{4} + C_+$	$[\sqrt{2} \cos \vartheta_+ + \sin \vartheta_+]^2$
7	$2S'_{-1/2} \rightarrow 2S'_{1/2}$	$V_H - C_- + C_+$	$[\sqrt{2} \cos(\vartheta_+ - \vartheta_-) - \sin \vartheta_+ \cos \vartheta_-]^2$
8	$2S'_{1/2} \rightarrow S_{3/2}$	$\frac{V_H + V_D}{2} + \frac{3J}{4} + C_-$	$[\sqrt{2} \cos \vartheta_- - \sin \vartheta_-]^2$
9	$2S'_{-1/2} \rightarrow 1S'_{1/2}$	$V_H + C_+ + C_-$	$K' [\sqrt{2} \sin(\vartheta_+ - \vartheta_-) + \sin \vartheta_+ \sin \vartheta_-]^2$

Tableau VI

La fig. 13, représente, l'évolution des niveaux d'énergie en fonction du champ de résonance H_0 , ainsi que les transitions.

Nous appellerons transitions 1, 2, 3, 4 les transitions de Phosphore: 5, 6, 7, 8 celles de l'Hydrogène, 9 est une raie de combinaison.

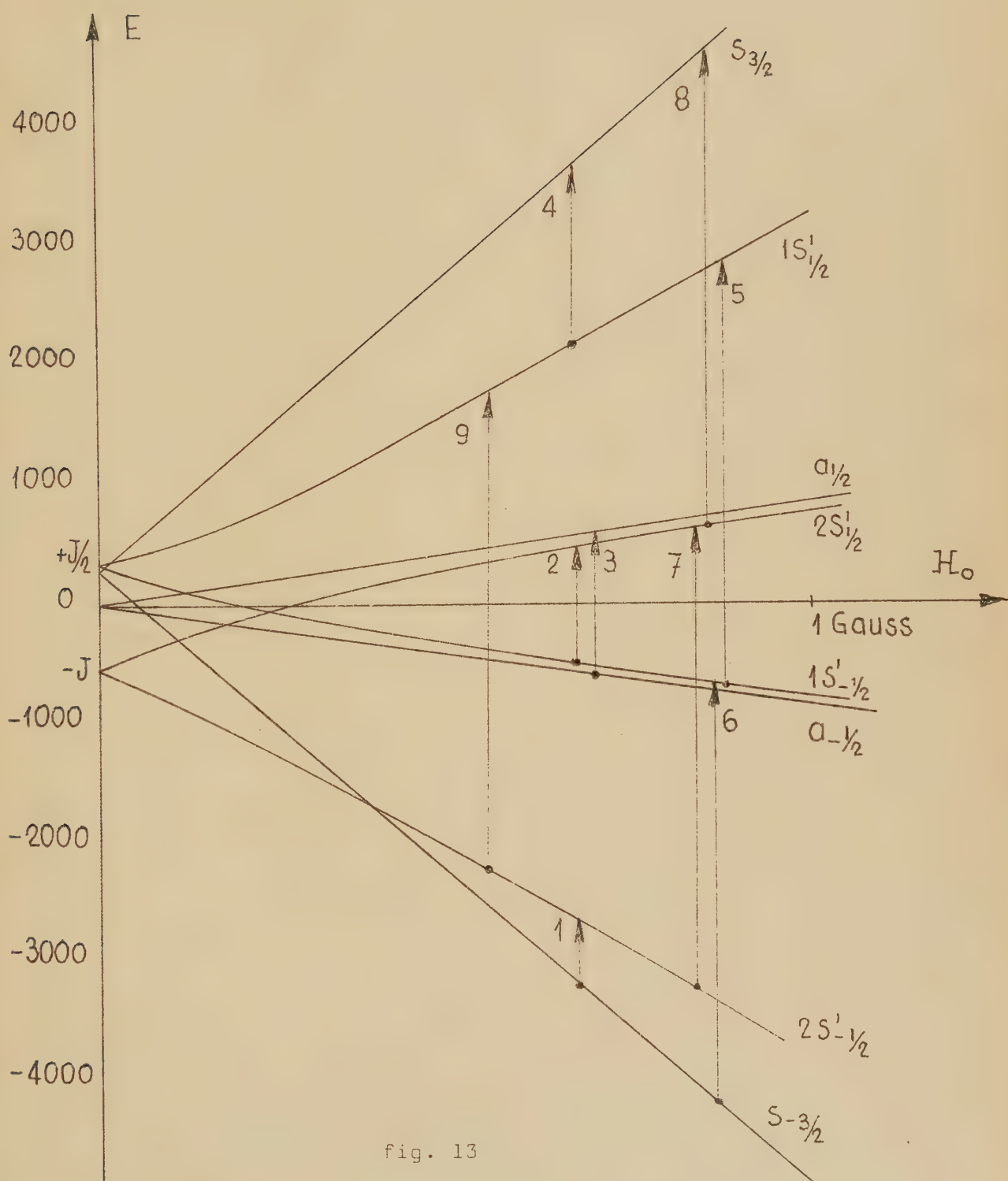


fig. 13

En champ nul les niveaux $\delta_{3/2}$; $1\delta'_{1/2}$; $1\delta'_{-1/2}$; $5_{-3/2}$ tendent vers la valeur commune $J/2$; les niveaux $\alpha_{1/2}$ et $\alpha_{-1/2}$ tendent vers 0; $2\delta'_{1/2}$; $2\delta'_{-1/2}$ tendent vers $-J$.

En champ élevé les raies 7 et 8 se rassemblent pour donner une des raies du doublet protonique, les raies 5 et 6 donnent l'autre. La raie 4 devient la raie située vers les fréquences croissantes du triplet du ^{31}P , les raies 3 et 2 donnent la raie centrale; la raie 1 donne l'autre composante.

La fig. 14, représente l'évolution des intensités relatives $A(H)$ et $A(P)$ des différentes raies en fonction de J/δ . Pour une même valeur de J/δ , les ordonnées lues pour les différentes raies, sont proportionnelles à l'intensité réelle des raies. La raie 9, dite de combinaison, a une intensité relative très faible,

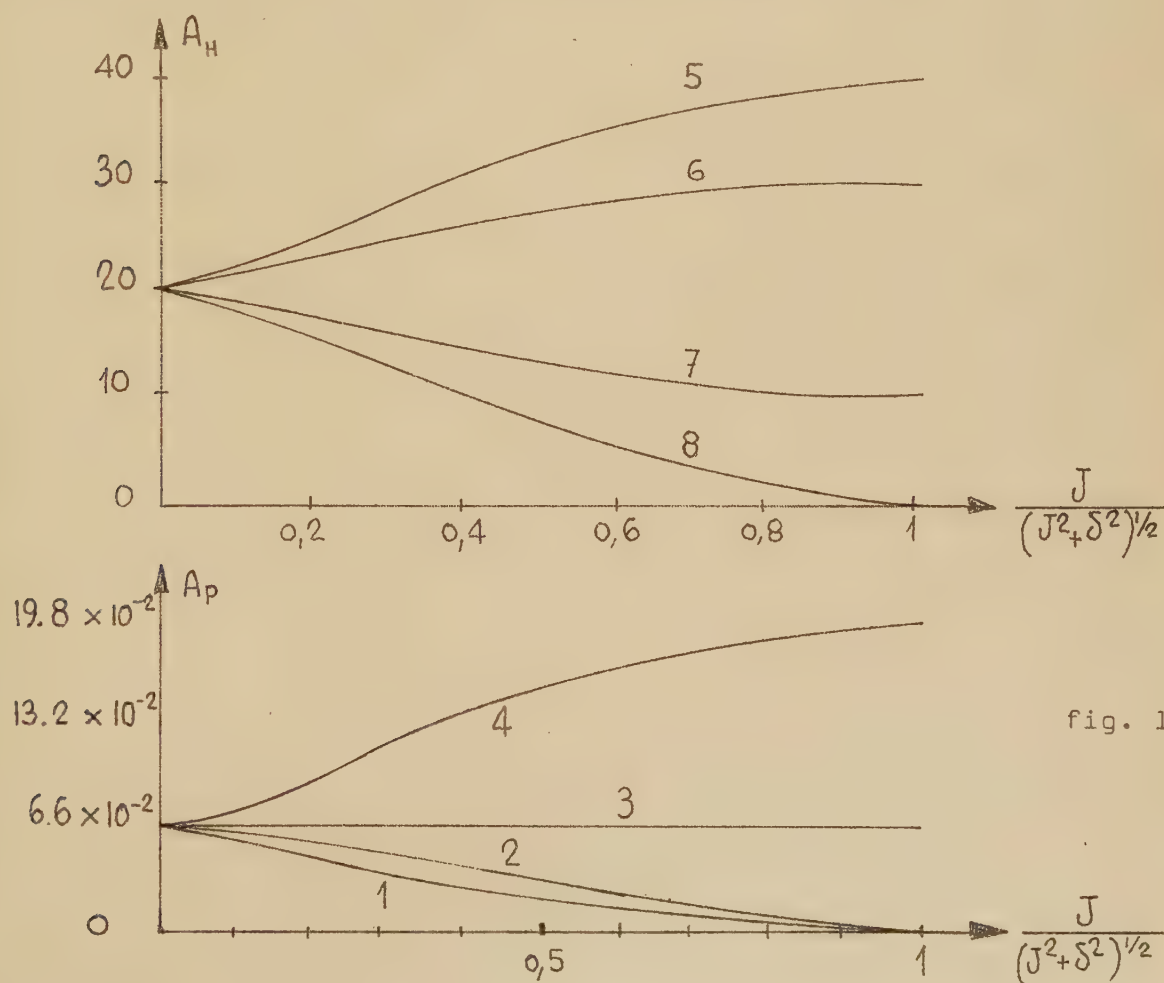


fig. 14

B) Etude expérimentale

Nous avons utilisé une solution aqueuse d'hypophosphite de Na dans les proportions de 1,24 Kg de sel hydraté pour 1 Kg d'eau. Nous n'avons étudié que les résonances protoniques, celles du Phosphore ont une intensité trop faible.

1. Etude préliminaire à 25 MHz. Une mesure précise de J a été faite par Delmau, le satellite H_+ situé vers les champs croissants est à $312,5 \pm 0,3$ Hz du signal du proton libre, le satellite H_- à $201,4 \pm 0,2$ Hz. Le déplacement chimique vaut 55,5 Hz, pour un champ de l'ordre du Gauss, il vaudra environ 10^{-2} Hz, valeur très inférieure aux erreurs de pointé. La constante d'interaction indirecte de notre solution vaut:

$$J = 513,9 \pm 0,5 \text{ Hz.}$$

2. Mesures à 4 KHz. La photographie 4 représente l'allure du spectre à 4 KHz pour les protons, le signal central est dû aux protons de l'eau de solution. Nous reconnaissons les raies 5, 6, 7, 8.

a) Position des raies. Les raies ont été repérées par rapport au signal central, les abscisses théoriques sont:

$$\text{raie 5} \quad CA = -\frac{J}{2} + \frac{1}{2} \left(\delta^2 + J\delta + \frac{9\delta^2}{4} \right)^{1/2} - \frac{1}{2} \left(\delta^2 - J\delta + \frac{9\delta^2}{4} \right)^{1/2}.$$

$$\text{raie 6} \quad CB = \frac{\delta}{2} + \frac{3J}{2} - \frac{1}{2} \left(\delta^2 + J\delta + \frac{9\delta^2}{4} \right)^{1/2}.$$

$$\text{raie 7} \quad OC = \frac{J}{2} - \frac{1}{2} \left(\delta^2 + J\delta + \frac{9J^2}{4} \right)^{1/2} + \frac{1}{2} \left(\delta^2 - J\delta + \frac{9J^2}{4} \right)^{1/2}$$

$$\text{raie 8} \quad OD = \frac{\delta}{2} - \frac{3J}{4} - \frac{1}{2} \left(\delta^2 - J\delta + \frac{9J^2}{4} \right)^{1/2}$$

Les mesures faites directement sur les enregistrements nous ont donné:

	OA(5)	OB(6)	OC(7)	OD(8)
Mesures	244 ± 3	209 ± 3	239,4 ± 3	314 ± 3
Calculs	245,7	208	245,7	317,3

Nous constatons que les distances OA et OC sont égales aux erreurs de lecture près; les intervalles séparant les raies 5 et 6 et 7 et 8 sont inexacts, respectivement: 36,8 Hz au lieu de 37,7 Hz et 75 Hz au lieu de 71,6 Hz. Il existe des écarts entre les valeurs théoriques et expérimentales supérieures à l'erreur de mesure.

Nous avons repris les mesures des distances OA, OB, OC, OD, à l'aide des bandes latérales; la précision obtenue est de l'ordre de 1⁰/100. Nous avons trouvé:

	OA	OB	OC	OD
Mesures	247,3 ± 0,3	211,7 ± 0,2	244,4 ± 0,2	322,6 ± 0,3

Portant ces valeurs dans les expressions théoriques nous avons calculé la constante d'interaction J , nous avons trouvé 4 valeurs différentes: 517,55; 510,9; 525,7; 521,14.

Les distances OA et OC ne sont pas égales. Pourtant l'intervalle AC vaut 491,4 Hz, en accord avec la valeur 491,6 Hz, calculée à partir de $J = 513,9$ Hz.

Les distances OB et OD sont telles que le rapport $\frac{OD}{OB}$ qui vaut expérimentalement 1,655, est en très bon accord avec la valeur calculée: 1,656, mais la distance BD est trop grande, 534,3 Hz au lieu de 525,3 Hz.

b) Intensités des raies. La photographie 4 montre que les raies 5 et 6 ont des intensités à peu près équivalentes, leur surface vaut: 27 ± 2 (mG x mm). Les raies 7 et 8 ont des surfaces égales, dont la valeur moyenne s'élève à: 21 ± 2 (mG x mm). Les raies 5, 6, 7, 8 ont les intensités relatives théoriques suivantes: 2,5; 2,35; 1,65; 1,54. Le rapport des moyennes des intensités des raies 5 et 6 et 7 et 8 vaut: 1,5; le rapport expérimental vaut: $1,3 \pm 0,2$.

c) Largeurs de raie. La différence des largeurs de raie pour les différents satellites est due à l'inhomogénéité du champ H_0 , le rapport $\frac{I_1}{I_2}$ pour chacune des raies est sensiblement égal à 1. Les écarts observés sont inexplicables par la théorie telle que nous l'avons énoncée. Des mesures antérieures faites par Roux¹³⁾ ont montré qu'à 30 Gauss, les solutions aqueuses d'hypophosphite de Na, où existent en équilibre la forme ionique et la forme moléculaire, donnaient non deux doublets, distants des constantes J_1 et J_2 de l'ion et de la molécule, mais un seul doublet, séparé par J , valeur moyenne des J_1 et J_2 , cette dernière valeur variant avec l'ionisation et la concentration.

Nous pensons que l'existence de ces 2 formes rend inexacte la théorie basée sur une seule constante d'interaction.

C O N C L U S I O N

Notre étude a donc montré que la modification des spectres de noyaux de spin $\frac{1}{2}$, de nature différente en interaction indirecte dans les champs très faibles, peut être calculée, à partir de l'Hamiltonien complet du système, somme de l'Hamiltonien des noyaux libres et de l'Hamiltonien de couplage $J \cdot \vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2$. La vérification expérimentale de la position des raies a été faite à 10/100 près, dans le cas d'une seule constante de couplage entre 2 spins $\frac{1}{2}$: ^{31}P et ^1H appartenant à une liaison covalente. D'autre part nous signalons des largeurs de raies différentes pour les 2 satellites.

Le cas de 3 spins $\frac{1}{2}$, dont 2 sont équivalents magnétiquement, n'a pu être vérifié exactement, nous pensons que les écarts sont dûs à l'existence de 2 constantes de couplage différentes dans la solution étudiée, relatives à l'ion et à la molécule.

Ce travail a été entièrement exécuté au Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'Institut de Physique Expérimentale de Genève.

Monsieur le Professeur G.J. Béné, m'a proposé le sujet de cette thèse et en a assuré la direction; je lui exprime ici ma vive reconnaissance pour l'aide et l'attention qu'il m'a sans cesse prodiguées.

Mes plus sincères remerciements vont aussi à Monsieur le Professeur P. Grivet; pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, notamment pour les entretiens que nous avons eus à ce sujet et pour les suggestions qu'il m'a faites.

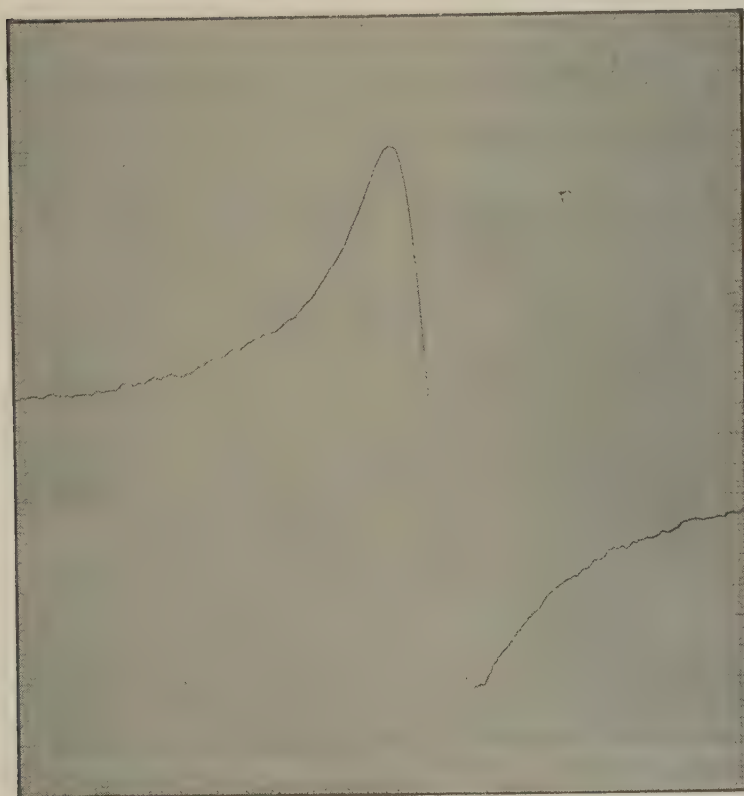
Que Messieurs Kastler et Thellier trouvent ici l'expression de ma vive gratitude pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Les multiples discussions avec les membres du Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne Messieurs Csaki, Delmau et tout spécialement mon ami jusseran G. Hochstrasser, m'ont été très utiles et je les en remercie.

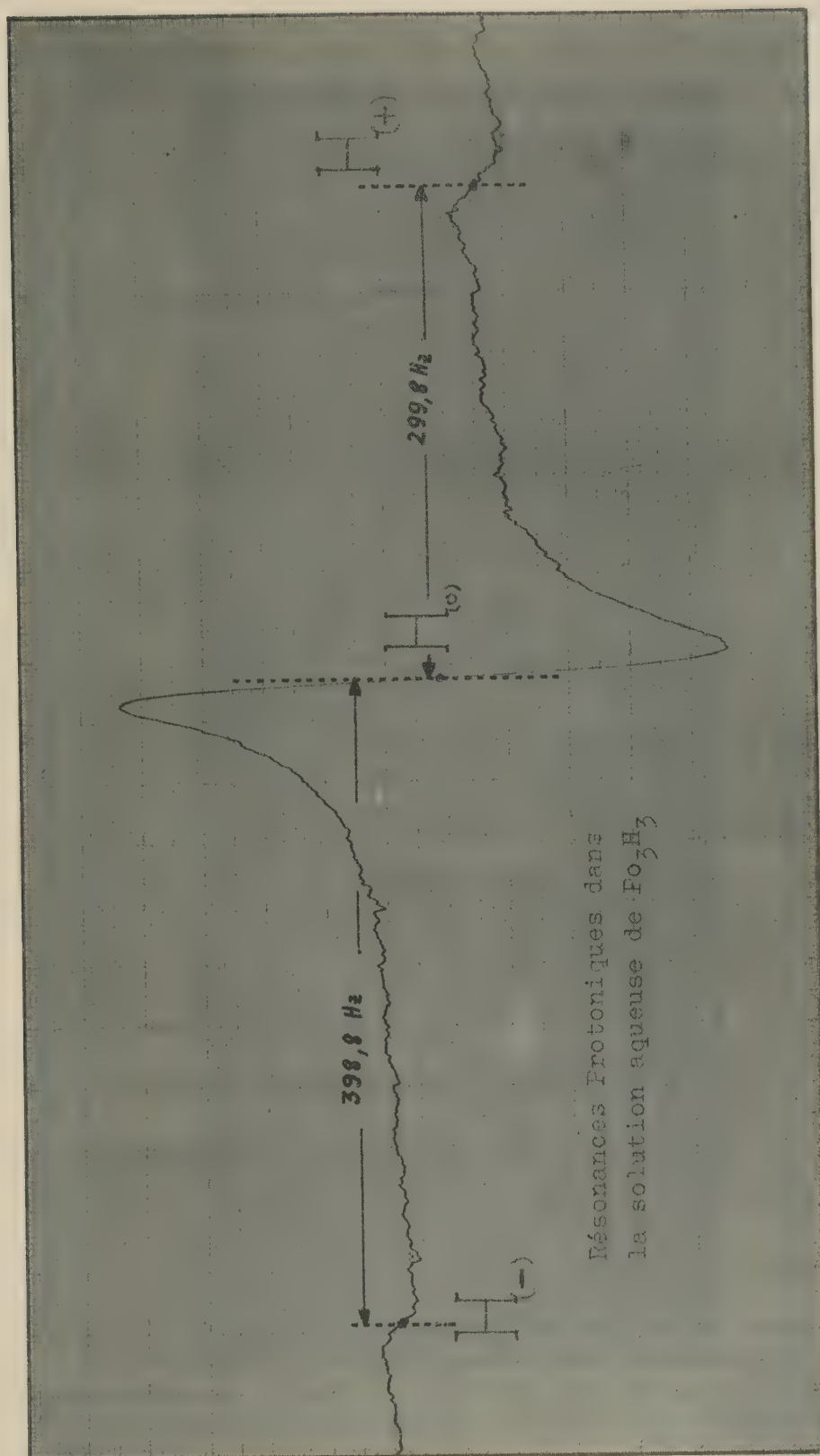
Ma reconnaissance va aussi à Monsieur G. Vuille, de l'Atelier de l'Institut de Physique, qui a parfaitement réalisé les montages et les constructions.



1. Tête de mesure



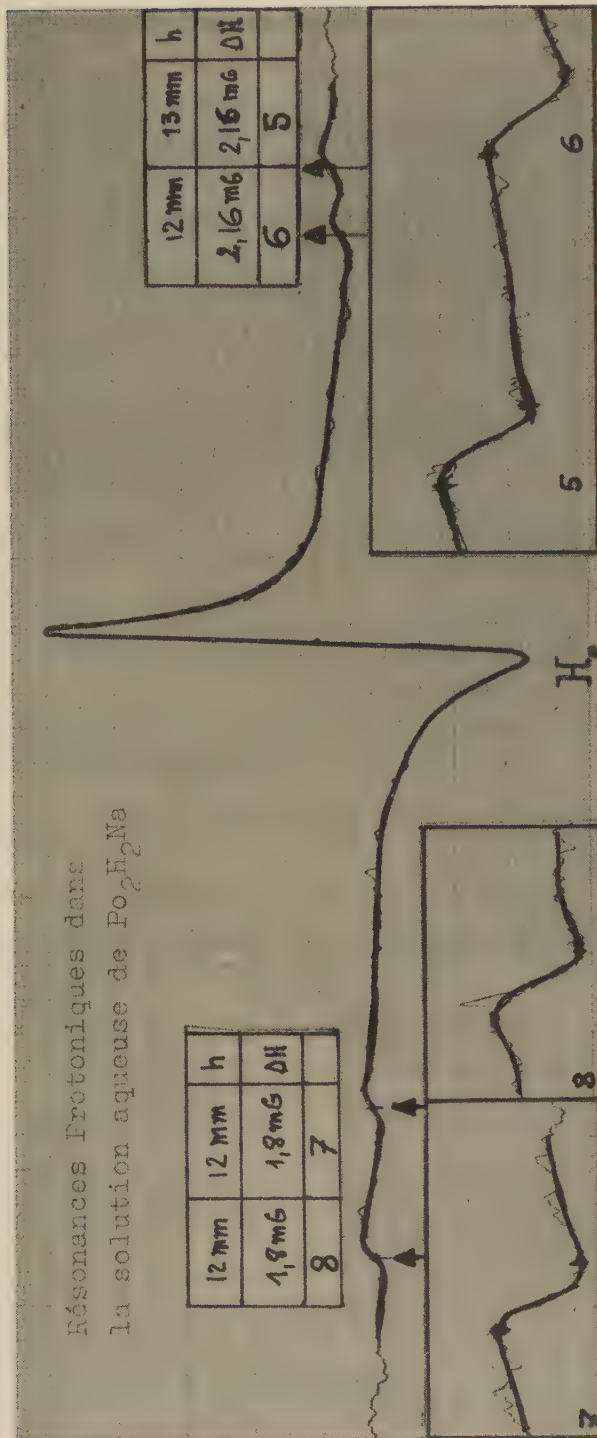
2. Signal de dispersion d'une solution
contenant 360 At.g. d' ^1H .
(Largeur de la raie = 1 mG)



Résonances Protoniques dans
la solution aqueuse de $\text{Po}_2\text{H}_2\text{Na}$

12 mm	12 mm	h
1,8 mG	1,8 mG	ΔH
8	7	

12 mm	13 mm	h
2,16 mG	2,16 mG	ΔH
6	5	



B I B L I O G R A P H I E

1. GUTOWSKY, H.S. et D.W. Mc CALL: P.R., 82, 748 (1951)
 2. HAHN, E.L. et D.E. MAXWELL: P.R., 84, 1246 (1951)
 3. HAMSEY, N.F. et E.M. PURCELL: P.R., 85, 143 (1952)
 4. GUTOWSKY, H.S.; D.W. Mc CALL et C.P. SLIGHTER:
J. Chem. Phys. 21, 279 (1953)
 5. HAHN, E.L. et D.E. MAXWELL: P.R., 88, 1070 (1952)
 6. BANERJEE M.K., T.P. DAS; A.K. SAHA: Proc. Roy. Soc. A, 226,
490 (1954)
 7. ANDERSON, W.A.: P.R., 102, 151 (1956)
 8. BERNSTEIN, H.J., J.A. POPLÉ et W.G. SCHNEIDER: Can. J. Chem. 35,
65 (1957)
 9. Terman: Radio Eng. Hand Book. 62
 10. MANUS C., G.J. BENE, R. EXTERMANN et R. MERCIER: H.P.A. 28,
617 (1955)
 11. ROCARD J.M. (Thèse): Archives des sciences.
Vol. 10, 377, (1957)
 12. GUTOWSKY, H.S.; D.W. Mc CALL et C.P. SLICHTER: J.Chem.Phys.
21, 279 (1953)
 13. ROUX D.; (Thèse) H.P.A., Vol. 31, 511 (1958)
 14. POPLÉ J.A., W.G. SCHNEIDER; H.J. BERNSTEIN: High - Resolution
Nuclear Magnetic Resonance.
 15. WILLIAMS et GUTOWSKY: P.R. 104, 278 (1956)
 16. ERBEIA A.; C.R. Acad. Sci. 251, 1493 (1960)
 17. GABILLARD R. THESE (1952)
 18. ERBEIA A.: Colloque AMPERE 1961 (LEIPZIG)
 19. HENNEQUIN J. THESE: Annales de Physique No. 7-8, p. 949 (1961)
-

T A B L E D E S M A T I E R E S

	<u>Pages</u>
Chapitre I. <u>Introduction</u>	1
Chapitre II. <u>Spectromètre de résonance Nucléaire de Haute sensibilité</u>	
A) Description du spectromètre	2
1. Bobine de réception	3
2. Bobines d'émission	6
3. Champs magnétiques continu et de balayage	6
4. Schéma de l'installation	8
B) Bruits et dérives	
1. Elimination des dérives	9
2. Bruits parasites	10
C) Rapport Signal sur Bruit	12
Chapitre III. <u>Interactions indirectes dans la solution de PO₃-H₃</u>	
A) Introduction	15
B) Calcul de la fréquence et de l'intensité des transitions	15
1. Hamiltonien complet <i>HP</i>	16
2. Représentation	17
3. Eléments de matrice de <i>HP</i>	18
4. Valeurs propres de <i>HP</i>	19
5. Transitions	22
6. Fonctions d'onde stationnaires	23
7. Intensités des transitions	24
C) Etude expérimentale	
1. Mesure de J	26
2. Position des raies en fonction de H ₀	27
3. Résonance en champ inhomogène	29
4. Largeurs et intensités des satellites du proton	34
5. Résonance du noyau de Phosphore	37

Chapitre IV.	<u>Interactions indirectes dans la solution aqueuse</u> <u>de $\text{PO}_2\text{H}_2\text{Na}$</u>	
A)	Calcul de la fréquence et de l'intensité des raies ,	39
B)	Etude expérimentale	
	1. Etude préliminaire à 25 MHz	44
	2. Mesures à 4 KHz	44
Conclusion		47
Bibliographie		49

Deuxième thèse

Propositions données par la Faculté

**"LES MÉTHODES RÉCENTES POUR LA
MESURE DE PRÉCISION DU CHAMP MAGNÉTIQUE TERRESTRE
ET DE SES FLUCTUATIONS"**

Vu et approuvé :

Paris, le 6 Janvier 1962

Le Doyen de la Faculté des Sciences

M. ZAMANSKY

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris

Jean ROCHE

